



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ  
ΥΛΙΚΩΝ**

## **ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΠΛΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΣΤΗ DeNO<sub>x</sub> ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CO + NO**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΥΡΙΑΚΗΣ ΣΙΔΗΡΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2015**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών (Ε.Τ.Α.Υ.) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π..

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου κ. Χρήστο Αργυρούση, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών - Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Παύλο Πανδή για την βοήθειά του και τις συμβουλές του σε κάθε στάδιο, καθώς και τον κ. Βασίλειο Σταθόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών – ΤΕΙΣΤΕ, για την καθοδήγηση που προσέφερε στο συγκεκριμένο έργο.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους και τους συναδέλφους μου για τη στήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Κυριακή Σιδηρά,

Ιούνιος 2015

## Περιεχόμενα

Περιεχόμενα .....	3
Κατάλογος πινάκων .....	4
Κατάλογος εικόνων .....	4
Περίληψη .....	6
Summary .....	7
1 Θεωρητικό .....	8
1.1 Οξείδια με δομή περοβσκίτη .....	8
1.2 Κατάλυση.....	11
1.2.1 Ετερογενής Κατάλυση .....	11
1.3 Αντιδράσεις που μελετούνται deNO <sub>x</sub> –CO+NO .....	25
1.3.1 Το παρασκήνιο της καύσης .....	25
1.3.2 Το πρόβλημα της ρύπανσης.....	25
1.3.3 Πραγματικές προσεγγίσεις για τη μείωση του NO <sub>x</sub> .....	28
1.3.4 NO <sub>x</sub> και περοβσκίτες .....	30
2 Πειραματικό .....	33
2.1 Αντικείμενο πειραμάτων .....	33
2.2 Σύνθεση Περοβσκιτών (Amorphous Citrate Route).....	34
2.3 Χαρακτηρισμός Περοβσκιτών .....	36
2.4 Περιγραφή Διάταξης .....	43
2.5 Λειτουργία Διάταξης .....	48
2.6 Αποτελέσματα πειραμάτων .....	50
3 Συμπεράσματα .....	53
4 Βιβλιογραφία.....	54

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Τυπικές συγκεντρώσεις και εύρος των εκπομπών καυσαερίων από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. ....	26
Πίνακας 2. Παράγοντες Goldsmith για τα παραγόμενα υλικά. ....	36
Πίνακας 3. Ιδιότητες υλικών σε σχέση με την υποκατάσταση του Mn από Fe. ....	42
Πίνακας 4. Πρόγραμμα φούρνου για ενεργοποίηση του καταλύτη. ....	48
Πίνακας 5. Πρόγραμμα φούρνου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. ....	48
Πίνακας 6. Συντελεστές μετατροπής του NO σε σχέση με το ποσοστό του Mn. ....	50

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Ιδανική κυβική δομή περοβσκίτη. ....	8
Εικόνα 2. Δομή περοβσκίτη με ρομβοεδρική παραμόρφωση. ....	9
Εικόνα 3. Δομή περοβσκίτη με ορθορομβική παραμόρφωση. ....	9
Εικόνα 4. Απεικόνιση της δράσης ενός καταλύτη. ....	15
Εικόνα 5. Επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσική και ενεργοποιημένη προσρόφηση. ....	23
Εικόνα 6. Διάλυμα $C_6H_5FeO_7 \cdot 5H_2O$ σε νερό. ....	34
Εικόνα 7. Το διάλυμα αμέσως μετά την μεταφορά του στο ποτήρι ζέσεως. ....	34
Εικόνα 8. Η παραγόμενη σκόνη. ....	35
Εικόνα 9. XRD του LSM82. ....	36
Εικόνα 10. XRD του LSMF8282. ....	37
Εικόνα 11. XRD του LSMF8255. ....	37
Εικόνα 12. XRD του LSMF8228. ....	38
Εικόνα 13. XRD του LSF82. ....	38
Εικόνα 14. FTIR για τις ενώσεις $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ . ....	39
Εικόνα 16. SEM για το $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ . ....	40
Εικόνα 15. TGA για τις ενώσεις $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ . ....	40
Εικόνα 17. Μέσο μέγεθος σωματιδίων. ....	41
Εικόνα 18. Ηλεκτρονικοί ρυθμιστές ροής αερίων και μίξη. ....	43

Εικόνα 19. Θέση Α της δεκάπορτης βαλβίδας .....	45
Εικόνα 20. Θέση Β της δεκάπορτης βαλβίδας. ....	45
Εικόνα 21. Η δεκάπορτη βαλβίδα συνδεδεμένη. ....	46
Εικόνα 22. Η δεκάπορτη βαλβίδα συνδεδεμένη με τον σωλήνα χαλαζία. ....	47
Εικόνα 23.Μετατροπή του NO σε σχέση με την υποκατάσταση του Mn από Fe, σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. ....	51
Εικόνα 24.Μετατροπή του NO σε σχέση με την θερμοκρασία, υπό συγκεκριμένα υλικά. ....	51

## Περίληψη

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η κατασκευή διάταξης ετερογενούς κατάλυσης, αερίου-στερεού και ο έλεγχος λειτουργίας της, μέσω της δοκιμής διπλά υποκατεστημένου περοβσκίτη ως καταλύτη στη deNOx αντίδραση μεταξύ των NO και CO.

Η διάταξη, που δημιουργήθηκε αποτελείται από ρυθμιστές πίεσης, ηλεκτρονικούς ρυθμιστές ροής μάζας (Mass Flow Controllers), αυτοματοποιημένο σωληνωτό φούρνο και αντιδραστήρα χαλαζία. Για τη λεπτομερή μελέτη της αντίδρασης γίνεται ανάλυση του ρεύματος των αερίων προϊόντων σε ειδική διάταξη αερίου χρωματογράφου. Ο αέριος χρωματογράφος συνδέθηκε με τον αντιδραστήρα μέσω μιας δεκάπορτης βαλβίδας, επιτρέποντας τον εναλλασσόμενο έλεγχο τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων της αντίδρασης.

Η λειτουργία της διάταξης που δημιουργήθηκε γίνεται μέσω του λογισμικού *LabView* της εταιρίας *National Instruments (NI)*. Με το συγκεκριμένο λογισμικό δημιουργήθηκε ένα εικονόργανο VI με το οποίο γίνεται η ρύθμιση και έλεγχος της ροής των αερίων μέσω των ρυθμιστών ροής μάζας.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία αναφορά στη θεωρία των οξειδίων περοβσκίτη, τη θεωρία της κατάλυσης και παρουσιάζονται τα προβλήματα τα οποία δημιουργούνται από τα οξείδια του αζώτου καθώς και τρόπους αντιμετώπισής των.

Στο δεύτερο κεφάλαιο έχουμε το πειραματικό μέρος, όπου παρουσιάζεται ο τρόπος παρασκευής των περοβσκιτών και ο χαρακτηρισμός τους, η περιγραφή και λειτουργία της διάταξης και τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο βρίσκονται τα συμπεράσματά μας, σε σχέση με τη διάταξη, τους κατασκευασμένους περοβσκίτες, καθώς και περιληπτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων κατάλυσης.

## Summary

The aim of this thesis is to construct a set-up for gas - solid heterogeneous catalytic reactions, and its operational control, through tests using doubly substituted perovskite catalysts in deNO<sub>x</sub> reaction between NO and CO.

The device created consists of pressure regulators, electronic mass flow controllers, automated tube furnace and a quartz reactor. This will allow a detailed study of the reaction as the flow of gaseous products are analysed to a specific GC routine. A gas chromatograph is connected to the reactor via a ten-part valve, allowing for alternate control of both the reactants and the products of the reaction.

The operating system of the catalytic set-up is created using the LabView National Instruments (NI). This allows for the creation of a virtual instrument that will regulate and control the flow of gas through the mass flow controllers.

In the first chapter a report on the theory of perovskite oxides, the theory of catalysis, as well as a set of problems posed by nitrogen oxides and ways to deal with those issues are described.

In the second chapter the experimental procedures like the preparation of perovskites and their characterisation, the description and operation of the device, and the results of the experiments are presented.

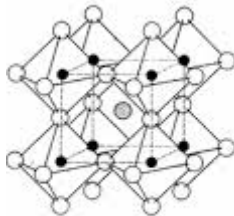
Chapter three presents conclusions in relation to the set-up, the fabricated perovskites, and a summary of the results of the performed catalytic experiments.

# 1 Θεωρητικό

## 1.1 Οξείδια με δομή περοβσκίτη

Τα οξείδια αυτά περιγράφονται με τον γενικό μοριακό τύπο  $A^{+3}B^{+3}O_3$ , όπου A : σπάνια ή αλκαλική γαία και B: μέταλλο μεταπτώσεως, και αποτελούν ιοντικά στερεά με μεικτή αγωγιμότητα.

Η ιδανική μορφή του πλέγματος κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η κρυστάλλωση περιγράφεται ως ένας κύβος με οκτάεδρα  $BO_6$  στις γωνίες του με αριθμό εντάξεως των ιόντων A, B, O είναι 12, 6, 6 αντιστοίχως. Η θέση του κατιόντος A βρίσκεται στο κέντρο του κύβου, μέσα στα διάκενα των οκτάεδρων, και ανάλογα με την ατομική του ακτίνα, δημιουργούνται παραμορφώσεις (αποκλίσεις) από την ιδανική μορφή με αποτέλεσμα να υπάρχει κρυστάλλωση σε άλλο σύστημα.



Εικόνα 1. Ιδανική κυβική δομή περοβσκίτη

Μία εναλλακτική θεώρηση της κυβικής δομής είναι αυτή που θεωρεί κυβικά κλειστά πακέτα στρωμάτων  $AO_3$ , με κατιόντα B στο μεσόστρωμα οκταεδρικών διακένων.

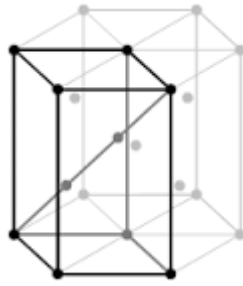
Επειδή η ιοντική ακτίνα του κατιόντος A μπορεί να είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για τη διατήρηση της κυβικής δομής, έχουν καθοριστεί κάποια όρια ανοχής των ιοντικών ακτινών των ιόντων A, B, τα οποία έχουν καθοριστεί βάσει γεωμετρίας. Τα όρια αυτά καθορίζονται από τον παράγοντα Goldsmith (t) ως εξής :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1-1)$$

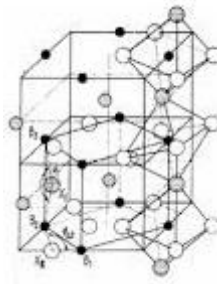
όπου,  $r_x$  : η ιοντική ακτίνα του ιόντος X (X= A,B, O).

Η δομή των περοβσκιτών είναι σταθερή στην περιοχή  $1 < t < 0.75$ , ενώ η κυβική δομή διατηρείται για τιμές κοντά στην τιμή 1. Όταν η παραμόρφωση γίνει αρκετά μεγάλη, άλλες κρυσταλλικές συμμετρίες όπως η ρομβοεδρική και η ορθορομβική, εμφανίζονται.





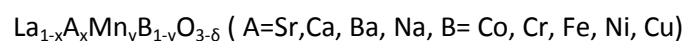
Εικόνα 2. Δομή περοβσκίτη με ρομβοεδρική παραμόρφωση



Εικόνα 3. Δομή περοβσκίτη με ορθορομβική παραμόρφωση

Προφανώς, είναι η σταθερότητα της δομής που επιτρέπει αρκετά μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική στοιχειομετρία, καταλήγοντας, με αυτόν τον τρόπο, στην υποκατάσταση στην Α, Β ή και στις δύο θέσεις, ίδιας κατηγορίας ιόντων, που σχετίζονται με τη παρουσία ενός μετάλλου μεταπτώσεως.

Έτσι λοιπόν, μπορούμε να έχουμε δομή περοβσκίτη με την εξής στοιχειομετρική αναλογία :



Ανάλογα με τις τιμές του  $x, y$ , προκύπτουν περοβσκιτικά υλικά με διάφορες ιδιότητες, όπως η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, μικρό έως μηδενικό πορώδες κ.α. τα περισσότερα από τα οποία μπορούν να ρυθμιστούν τέλεια για επιδιωκόμενες εφαρμογές.

Πρωτοπόροι στις έρευνες στα υλικά αυτά ήταν οι Teraoka et. al.<sup>1</sup>, οι οποίοι άνοιξαν τον δρόμο για τη χρήση των υλικών αυτών ως ηλεκτρόδια καθόδου σε κελιά καύσης στερεού οξυγόνου (SOFC), διεξάγοντας μετρήσεις διαπερατότητας σε οξυγόνο. Για σταθερές αναλογίες, έδειξαν πως η διαπερατότητα σε οξυγόνο αυξάνεται κατά τη σειρά  $\text{La} < \text{Na} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Ba}$  για την υποκατάσταση Α και κατά τη σειρά  $\text{Mn} < \text{Cr} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$  για την υποκατάσταση Β<sup>2</sup>.

Οξειδία τύπου περοβσκίτη διαθέτουν πολύ καλές ιδιότητες προσρόφησης, όπως επίσης και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, οι οποίες οδηγούν σε ελκυστικές καταλυτικές ιδιότητες<sup>3</sup>. Οι πρώτες μελέτες που αφορούν τη χρήση τους ως καταλύτες διεξήχθησαν από τους Parravano

et al.<sup>4</sup> και Dickens et al.<sup>5</sup> το 1952 και το 1965, αντίστοιχα. Από τότε, αξιολογήθηκαν σε διάφορες καταλυτικές (π.χ., ολική ή μερική οξείδωση υδρογονανθράκων, οξυγονούχων ενώσεων ή ενώσεων με αλογόνα, υδρογόνωση του CO ή CO<sub>2</sub>, υδρογονόλυση υδρογονανθράκων), φωτοκαταλυτικές και ηλεκτροκαταλυτικές διαδικασίες<sup>3,6</sup>.

## 1.2 Κατάλυση

### 1.2.1 Ετερογενής Κατάλυση

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων αιώνων, άρχισαν να συσσωρεύονται όλο και περισσότερες πληροφορίες που αφορούν την κινητική αντιδράσεων και φάνηκε ότι, τα ποσοστά ενός αριθμού αντιδράσεων επηρεάστηκαν από τη παρουσία ενός υλικού, το οποίο το ίδιο ήταν αμετάβλητο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

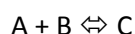
Το 1836 ο Berzelius<sup>7</sup> αναθεώρησε τα στοιχεία αυτά και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι "καταλυτική" δύναμη ήταν σε λειτουργία. Ανάμεσα στις περιπτώσεις που μελετήθηκαν ήταν η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε αλκαλικά διαλύματα, και ο συνδυασμός υδρογόνου και οξυγόνου επί της επιφανείας σπογγώδη λευκόχρυσου. Σε αυτά τα παραδείγματα τα αλκαλικά ιόντα και ο σπογγώδης λευκόχρυσος ήταν τα υλικά τα οποία αύξησαν τον ρυθμό και ήταν σχεδόν αμετάβλητα από την αντίδραση. Αν και η έννοια της καταλυτικής δύναμης που είχε προτείνει ο Berzelius είχε πλέον απορριφθεί, ο όρος "κατάλυση" διατηρήθηκε για να περιγράψει όλες τις διαδικασίες στις οποίες ο ρυθμός μιας αντίδρασης επηρεάζεται από μια ουσία που παραμένει χημικά ανεπηρέαστη.

#### 1.2.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά

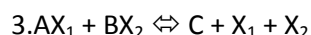
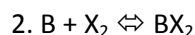
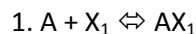
##### *Η φύση των καταλυτικών αντιδράσεων*

Αν και ο καταλύτης παραμένει αμετάβλητος στο τέλος της διαδικασίας, εκεί δεν υπάρχει απαίτηση ότι το υλικό δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση. Στην πραγματικότητα, στις παρούσες θεωρίες της δραστηρότητας του καταλύτη υποθέτουμε ότι το υλικό δεν συμμετέχει ενεργά στην αντίδραση. Από την έννοια της ενέργειας ενεργοποίησης, ο μηχανισμός της κατάλυσης θα πρέπει να είναι τέτοιος που η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης να μειώνεται από την παρουσία του καταλυτικού υλικού. Ένας καταλύτης είναι αποτελεσματικός στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, επειδή καθιστά δυνατό έναν εναλλακτικό μηχανισμό, κάθε βήμα του οποίου έχει κατώτερη ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης από εκείνη της μη καταλυόμενης διαδικασίας. Σκεφτόμενοι την αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου παρουσία σπογγώδης λευκόχρυσου, σύμφωνα με την προτεινόμενη ιδέα, το υδρογόνο συνδυάζεται με τη σπογγώδη πλατίνα να σχηματιστεί ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το οξυγόνο για να δώσει το τελικό προϊόν και να αναπαράγει τον καταλύτη. Είναι δεδομένο ότι τα βήματα που αφορούν την επιφάνεια λευκόχρυσου συμβαίνουν με ταχύτερο ρυθμό από ότι η ομογενής αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου.

Ο συνδυασμός ή συμπλοκοποίηση μεταξύ του αντιδραστήριου και καταλύτη είναι μια ευρέως αποδεκτή βάση για την εξήγηση της κατάλυσης. Για παράδειγμα, ας υποθέσουμε ότι το συνολικό αντίδραση



καταλύεται μέσω δύο ενεργών κέντρων, ή καταλυτικών θέσεων,  $X_1$  και  $X_2$ , το οποίο διαμορφώνει σύμπλοκα με τα A και B. Η αντίδραση είναι πραγματικά καταλυτική εάν η αλληλουχία των βημάτων είναι τέτοια ώστε τα κέντρα  $X_1$  και  $X_2$  να αναγεννώνται, αφού προκαλέσουν το σχηματισμό του C. Σε ένα γενικό τρόπο, η διαδικασία μπορεί να γραφτεί



Σημειώστε ότι ενώ  $X_1$  και  $X_2$  συνδυάζονται και αναγεννώνται έναν αριθμό φορές, αυτό δεν σημαίνει κατ' ανάγκην ότι η ικανότητα κατάλυσης τους ή / και αριθμός παραμένει σταθερός για πάντα. Για παράδειγμα, δηλητήρια μπορεί να παρέμβουν για να αφαιρεθούν αργά το  $X_1$  ή / και το  $X_2$  από το σύστημα, κατακρατώντας τον καταλυτικό ρυθμό. Αυτό που διακρίνει αυτή την πτώση στην καταλυτική δραστηριότητα, από εκείνη μίας μη καταλυτικής αντίδρασης στην οποία  $X_1$  και  $X_2$  δεν αναγεννώνται είναι ότι η ακολουθία συμπλοκοποίησης - αναγέννησης συμβαίνει πάρα πολλές φορές πριν τα  $X_1$  και  $X_2$  καταστούν ανενεργά. Σε μη-καταλυτική ακολουθία, δεν υπάρχει αναγέννηση του X. Ως εκ τούτου, ενώ οι καταλύτες μπορεί να επιδεινωθούν, ο ενεργός χρόνος ζωής τους είναι μακράν μεγαλύτερος από το χρόνο που απαιτείται για την αντίδραση.

Μία σχετικά μικρή ποσότητα του καταλύτη μπορεί να προκαλέσει τη μετατροπή μίας μεγάλης ποσότητας του αντιδραστήριου. Για παράδειγμα, ο Glasstone<sup>8</sup> επισημαίνει ότι τα ιόντα χαλκού σε συγκέντρωση  $10^{-9}$  mol / λίτρο, μπορούν να αυξήσουν αισθητά το ποσοστό της οξειδωσης του θειούχου νατρίου με οξυγόνο. Ωστόσο, η ιδέα ότι μια μικρή ποσότητα του καταλύτη μπορεί να προκαλέσει μια μεγάλη ποσότητα της αντίδρασης, δεν σημαίνει ότι η συγκέντρωση του καταλύτη είναι ασήμαντη. Στην πραγματικότητα, όταν η αντίδραση δεν απαιτεί ένα μηχανισμό αλυσίδας, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι συνήθως ανάλογος της συγκέντρωσης του καταλύτη. Αυτό είναι ίσως πιο εύκολα κατανοητό εξετάζοντας την περίπτωση των καταλυτικών αντιδράσεων επιφάνειας. Στην αντίδραση του υδρογόνου και του οξυγόνου με καταλύτη λευκόχρυσου, το ποσοστό βρίσκεται να είναι ευθέως ανάλογο προς την επιφάνεια της πλατίνας. Εδώ υπάρχει μια απλή αναλογία μεταξύ επιφάνειας πλατίνας και του αριθμού των κέντρων X, τα οποία καταλύουν την οξείδωση του υδρογόνου. Ενώ μια απλή σχέση δεν μπορεί να υπάρξει συχνά σε στερεά καταλυόμενες αντιδράσεις, σε ομοιογενή κατάλυση υπάρχει συχνά μια άμεση αναλογία μεταξύ του ρυθμού και της συγκέντρωσης του καταλύτη. Για παράδειγμα, η υδρόλυση των εστέρων σε ένα διάλυμα οξέος θα εξαρτηθεί από τη συγκέντρωση του ιόντος του υδρογόνου που δρα ως καταλύτης.

Η θέση της ισορροπίας σε μια αντιστρεπτή αντίδραση δεν μεταβάλλεται από τη παρουσία του καταλύτη. Αυτό το συμπέρασμα έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά σε αρκετές περιπτώσεις. Για παράδειγμα, η οξείδωση του διοξειδίου του θείου με οξυγόνο έχει μελετηθεί με τρεις καταλύτες: λευκόχρυσος, οξείδιο του σιδήρου, και πεντοξείδιο του βαναδίου. Σε όλες τις τρεις περιπτώσεις, οι συνθέσεις ισορροπίας ήταν οι ίδιες.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του καταλύτη είναι η επίδρασή του στην εκλεκτικότητα, όταν είναι δυνατές πολλές αντιδράσεις. Ένα καλό παράδειγμα είναι η διάσπαση της αιθανόλης. Η θερμική διάσπαση δίνει νερό, ακεταλδεΐδη, αιθυλένιο, και υδρογόνο. Εάν, ωστόσο, ατμός αιθανόλης έρθει καταλλήλως σε επαφή με σωματίδια αλούμινας, αιθυλένιο και νερό είναι τα μόνα προϊόντα. Σε αντίθεση, η αφυδρογόνωση ακεταλδεΐδης είναι σχεδόν η μόνη αντίδραση, όταν η αιθανόλη αντιδρά πάνω από ένα καταλύτη χαλκού.

Τα γενικά χαρακτηριστικά της κατάλυσης μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

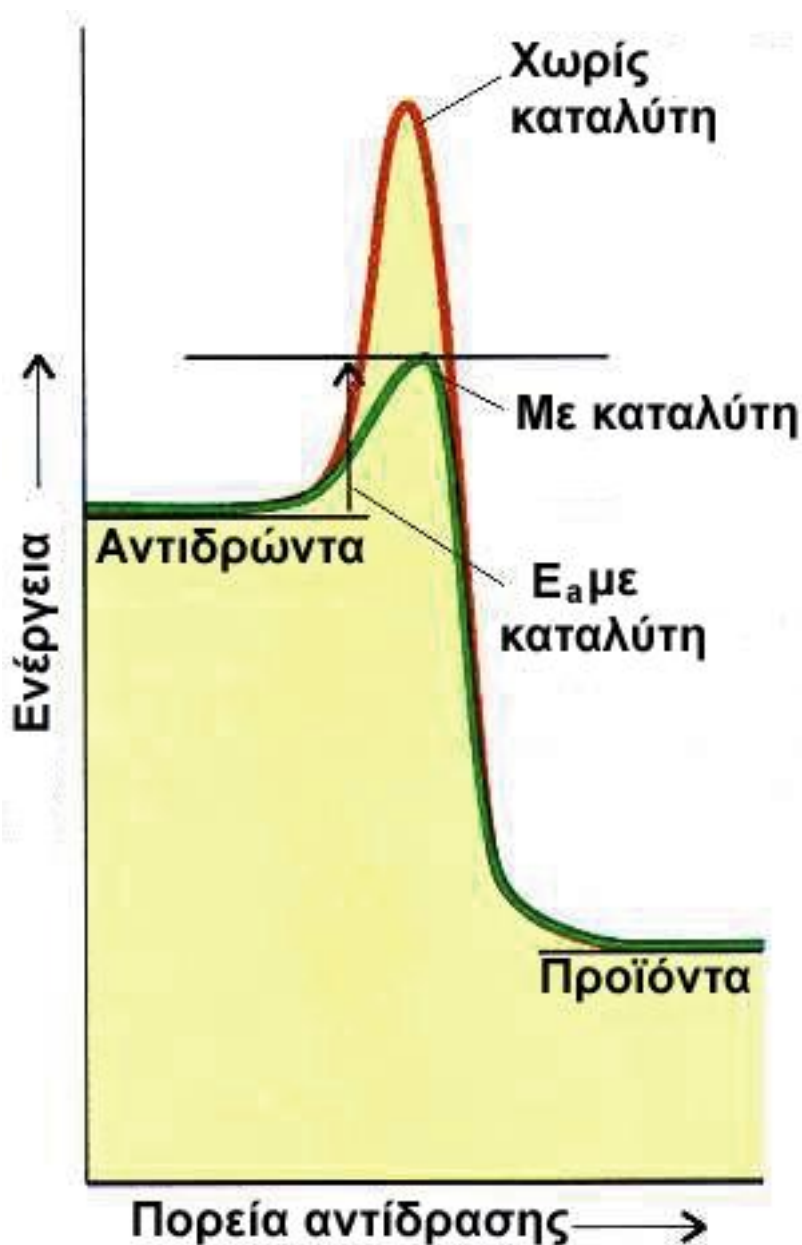
1. Ένας καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση, παρέχοντας εναλλακτικές διαδρομές για τα προϊόντα, η ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε καταλυτικής βαθμίδας είναι μικρότερη από εκείνη για την ομοιογενή (μη καταλυτική) αντίδραση.
2. Στον κύκλο αντίδρασης, ενεργά κέντρα της κατάλυσης συνδυάζονται με τουλάχιστον ένα αντιδραστήριο και στη συνέχεια απελευθερώνονται με την εμφάνιση του προϊόντος. Το απελευθερωμένο κέντρο, στη συνέχεια ανασυνδυάζεται με αντιδραστήριο για την παραγωγή ένα άλλο κύκλο, και ούτω καθεξής.
3. Συγκριτικά μικρές ποσότητες καταλυτικών κέντρων απαιτούνται για την παράγωγή μεγάλων ποσοτήτων προϊόντος.
4. Ισορροπία της μετατροπής δεν αλλάζει με την κατάλυση. Ένας καταλύτης ο οποίος επιταχύνει την αντίδραση προς τα δεξιά, καταλύει εξίσου την αντίδραση προς τα αριστερά.
5. Ο καταλύτης μπορεί να αλλάξει ριζικά την επιλεκτικότητα μίας αντίδρασης.

Παραδείγματα αρνητικής κατάλυσης έχουν παρατηρηθεί, όπου ο ρυθμός μειώθηκε από τον καταλύτη. Ίσως η πιο εύλογη θεωρία είναι αυτή που αναπτύχθηκε για αλυσιδωτές αντιδράσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι δεδομένο ότι ο καταλύτης σπάει τις αλυσίδες της αντίδρασης, ή την αλληλουχία των βημάτων, στο μηχανισμό. Για παράδειγμα, το νιτρικό οξείδιο μειώνει το ρυθμό της διάσπασης της ακεταλδεΐδης και του αιθυλαιθέρα. Προφανώς το μονοξείδιο του αζώτου έχει το χαρακτηριστικό του συνδυασμού με τις ελεύθερες ρίζες που εμπλέκονται στον μηχανισμό της αντίδρασης. Τα αλογόνα, ιδιαίτερα το ιώδιο, ενεργούν επίσης ως αρνητικοί καταλύτες σε ορισμένες αέριες αντιδράσεις. Στο συνδυασμό υδρογόνου και οξυγόνου, όπου ένας μηχανισμός αλυσίδας πιθανώς εμπλέκεται, το ιώδιο καταστρέφει τις πιθανές ρίζες που είναι απαραίτητες για τη διάδοση των αλυσίδων<sup>9</sup>.

Αντίστοιχα, τα χαρακτηριστικά των καταλυτών είναι τα ακόλουθα:

1. Ο τρόπος επιλογής του καταλύτη για τη προώθηση μίας χημικής αντίδρασης δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Γι' αυτό, στη πράξη μπορεί να χρειάζεται εκτεταμένος αριθμός δοκιμών για τη παραγωγή ενός ικανοποιητικού καταλύτη.

2. Αναπαραγωγή της χημικής σύστασης ενός καλού καταλύτη δεν εγγυάται ότι το παραγόμενο στερεό θα έχει εξίσου καλή καταλυτική δραστικότητα. Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει ότι η φυσική ή η κρυσταλλική δομή του υλικού είναι αυτές που προσδίδουν κατά κάποιο τρόπο καταλυτική δραστικότητα σε αυτό. Αυτή η άποψη ενισχύεται από το γεγονός ότι η θέρμανση ενός καταλύτη πάνω από μία κρίσιμη θερμοκρασία μπορεί να προξενήσει την απώλεια της δραστικότητάς του, συνήθως μόνιμα.
3. Για την εξήγηση της δράσης των καταλυτών, θεωρούμε ότι τα αντιδρώντα μόρια κατά κάποιο τρόπο αλλάζουν, ενεργοποιούνται, ή επηρεάζονται για να σχηματίσουν ασταθή ενδιάμεσα, όταν πλησιάσουν κοντά στη καταλυτική επιφάνεια. Έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες για την εξήγηση των λεπτομερειών αυτής της δράσης. Σύμφωνα με μία από αυτές, τα ενδιάμεσα μόρια θεωρούνται ως ένα αποτέλεσμα της όλης επίδρασης του αντιδρώντος μορίου με μία περιοχή της επιφάνειας, με άλλα λόγια τα μόρια κατά κάποιο τρόπο είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια. Σύμφωνα με μία άλλη θεωρία, τα μόρια θεωρούνται ότι κινούνται πλησίον της επιφάνειας και βρίσκονται υπό την επίδραση επιφανειακών δυνάμεων. Από αυτή την άποψη τα μόρια είναι ακόμη ευκίνητα, αλλά παρόλα αυτά τροποποιημένα. Σε μία τρίτη θεωρία υποστηρίζεται ότι στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζεται ένα ενεργό σύμπλοκο, μία ελεύθερη ρίζα. Αυτή η ελεύθερη ρίζα επιστρέφει στο κύριο ρεύμα του αερίου, προξενώντας μία αλυσίδα αντιδράσεων με νέα μόρια πριν τελικά καταστραφεί. Σε αντίθεση με τις δύο πρώτες θεωρίες, οι οποίες θεωρούν ότι η αντίδραση γίνεται στη περιοχή πλησίον της επιφάνειας, η θεωρία αυτή αντιμετωπίζει την καταλυτική επιφάνεια απλώς ως ένα γεννήτορα ελευθέρων ριζών, με αντίδραση να λαμβάνει χώρα στη κύρια μάζα του αερίου.
4. Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, ο καταλύτης μειώνει το φράγμα του ενεργειακού δυναμικού, το οποίο πρέπει να ξεπεράσουν τα αντιδρώντα για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα. Αυτή η μείωση του ενεργειακού φράγματος φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 4. Απεικόνιση της δράσης ενός καταλύτη

5. Ένας καταλύτης μπορεί να επιταχύνει μία χημική αντίδραση, αλλά ποτέ δεν μπορεί να καθορίσει την ισορροπία ή το τελικό σημείο της. Αυτό ελέγχεται μόνο από τη θερμοδυναμική. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι πάντα η ίδια με ή χωρίς καταλύτη.
6. Εφόσον η επιφάνεια του στερεού είναι υπεύθυνη για τη καταλυτική δραστηριότητα, είναι επιθυμητή μια μεγάλη, άμεσα προσβάσιμη επιφάνεια σε υλικά που να μπορούμε να χειριστούμε εύκολα. Πράγματι, μπορούν να ληφθούν με διάφορες μεθόδους δραστικές επιφάνειες μεγέθους γηπέδου ανά κυβικό εκατοστό καταλύτη<sup>10</sup>.

## Καταλυτική απόδοση

Η καταλυτική απόδοση σχετίζεται με μια ποσότητα αντιδραστήριου που μετατρέπεται σε προϊόν, επιθυμητό ή ανεπιθύμητο. Ανάλογα με την αντίδραση που ενδιαφέρει, μας απασχολεί (i) τη συνολική ποσότητα του αντιδρώντος σώματος που μετασχηματίζεται, δηλαδή η μετατροπή, (ii) η ποσότητα του συγκεκριμένου προϊόντος που σχηματίζεται ανά αντιδραστήριο που τροφοδοτείται, δηλαδή η επιλεκτικότητα, ή (iii) το ποσό του προϊόντος που σχηματίζεται ανά αντιδρώντων που τροφοδοτείται, δηλαδή η απόδοση. Όσο σημαντικές είναι αυτές οι ιδιότητες, είναι και ο βαθμός στον οποίο διατηρούνται με την πάροδο του χρόνου λειτουργίας, δηλαδή την έκταση της απενεργοποίησης του καταλύτη.

## Μετατροπή

Η συνολική δραστηριότητα του καταλύτη αξιολογείται μέσω της μετατροπής. Η μετατροπή αυτή ορίζεται ως ο αριθμός των γραμμομορίων αντιδρώντος που μετατρέπονται ανά αριθμό moles αντιδρώντος που τροφοδοτούνται, δηλαδή,

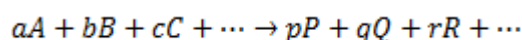
$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (1-2)$$

για αντιδραστήρες συνεχούς ροής και

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (1-3)$$

για τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής.

Όταν δύο ή περισσότερα αντιδρώντα σώματα τροφοδοτούνται, μπορεί να ληφθεί μια μετατροπή για κάθε ένα από τα αντιδραστήρια. Για τη στοιχειομετρία της αντίδρασης:



η ακόλουθη σχέση μεταξύ των επιμέρους μετατροπών λαμβάνεται:

$$X_A = \frac{a}{b} * \frac{F_{B0}}{F_{A0}} * X_B = \frac{a}{c} * \frac{F_{C0}}{F_{A0}} * X_C = \dots \quad (1-4)$$

για αντιδραστήρες συνεχούς ροής και

$$X_A = \frac{a}{b} * \frac{N_{B0}}{N_{A0}} * X_B = \frac{a}{c} * \frac{N_{C0}}{N_{A0}} * X_C = \dots \quad (1-5)$$

για τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής.

Συνήθως, η μετατροπή είναι η πρώτη ιδιότητα που ερευνάται για την ανάπτυξη νέων και βελτιωμένων καταλυτών. Για πιο πολύπλοκες αντιδράσεις, ωστόσο, η δραστηριότητα του καταλύτη δεν είναι επαρκής για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς και απαιτούνται κι άλλες ιδιότητες του καταλύτη, όπως επιλεκτικότητα και η απόδοση.



### Επιλεκτικότητα

Στην περίπτωση των πολύπλοκων αντιδράσεων που αποτελούνται από παράλληλες ή / και διαδοχικές πορείες αντίδρασης που περιέχουν ενδιάμεσα, επιθυμητά και / ή παραπροϊόντα, μία ποσότητα όπως επιλεκτικότητα μπορεί να οριστεί ως μια ένδειξη της ποσότητας ενός συγκεκριμένου προϊόντος που σχηματίζεται στην αντίδραση. Διάφοροι ορισμοί της επιλεκτικότητας χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία και, ως εκ τούτου, κατά την επανεξέταση των αποτελεσμάτων όσον αφορά την επιλεκτικότητα, κάποιος πρέπει πάντα να επαληθεύει τον ακριβή ορισμό της επιλεκτικότητας που χρησιμοποιείται. Σε γενικές γραμμές, η επιλεκτικότητα εκφράζει τον αριθμό των γραμμομορίων που μετατράπηκε σε ένα συγκεκριμένο προϊόν σε σύγκριση με το συνολικό αριθμό των γραμμομορίων που μετατράπηκαν, δηλαδή,

$$S_P = \frac{F_P}{F_{A0} - F_A} \quad (1-6)$$

για αντιδραστήρες συνεχούς ροής και

$$S_P = \frac{N_P}{N_{A0} - N_A} \quad (1-7)$$

για αντιδραστήρες εμβολικής ροής.

Για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας, η επιλεκτικότητα εξαρτάται από την μετατροπή. Αν και οι υψηλές επιλεκτικότητες των επιθυμητών προϊόντων προτιμώνται, ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων που μετατρέπονται σε αυτό το επιθυμητό προϊόν θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος. Η πτυχή αυτή δείχνει την ανάγκη μίας επιπλέον χαρακτηριστικής ιδιότητας.

### Απόδοση

Σε αντίθεση με τον ορισμό της επιλεκτικότητας, ο ορισμός της απόδοσης δεν σχετίζεται με τον αριθμό των γραμμομορίων που μετατρέπονται αλλά με τον αριθμό των γραμμομορίων που τροφοδοτούνται, δηλαδή:

$$Y_P = \frac{F_P}{F_{A0}} \quad (1-8)$$

για αντιδραστήρες συνεχούς ροής και

$$Y_P = \frac{N_P}{N_{A0}} \quad (1-9)$$

για αντιδραστήρες συνεχούς ροής.

Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση μεταξύ της μετατροπής, τη επιλεκτικότητας και της απόδοσης:

$$Y_P = S_P * X_P \quad (1-10)$$

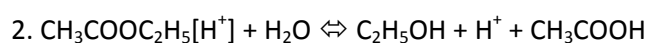
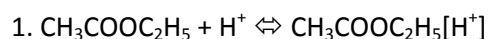
Θα μπορούσε να είναι δελεαστικό στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη του καταλύτη να μεγιστοποιηθεί η απόδοση του επιθυμητού προϊόντος. Όπως είναι προφανές από την παραπάνω εξίσωση, η βελτιστοποίηση του καταλύτη που βασίζεται αποκλειστικά στις αποδόσεις του προϊόντος θα μπορούσε να οδηγήσει σε ιδιαίτερα δραστικούς καταλύτες που παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές με σχετικά φτωχή επιλεκτικότητα. Οι τελικοί στόχοι που ορίζονται στην ανάπτυξη του καταλύτη θα εξαρτηθεί από την ίδια τη διαδικασία, δηλαδή, το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης των απωλειών μέσω της μετατροπής των αντιδραστηρίων σε ανεπιθύμητα προϊόντα σε σχέση με τον περιορισμό των υψηλότερων δαπανών λειτουργίας που προκαλείται από τα μεγαλύτερα ρεύματα ανακύκλωσης.

### *Βιωσιμότητα καταλύτη και απενεργοποίηση*

Οι ιδιότητες του καταλύτη όπως ορίζονται στα παραπάνω τμήματα, υπόκεινται σε φθορά κατά τη χρήση του καταλύτη, δηλαδή, εμφανίζεται η λεγόμενη απενεργοποίηση του καταλύτη. Γενικά, τα φαινόμενα απενεργοποίησης συμβαίνουν σε πολύ μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα από ό,τι εκείνα της επιθυμητής αντίδρασης. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί μεγάλες διακυμάνσεις σε χρονικές κλίμακες για την απενεργοποίηση των καταλυτών. Η συντομότερη είναι της τάξης των δευτερολέπτων ή ακόμη μικρότερη, όπως η υγρή καταλυτική πυρόλυση, ενώ η μεγαλύτερη είναι της τάξης των λίγων χρόνων όπως στην υδρογονοπυρόλυση. Υπάρχουν τρεις κύριες αιτίες της απενεργοποίησης του καταλύτη: μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης, π.χ. μετασχηματισμός γ- αλούμινας σε α- αλούμινα ως αποτέλεσμα της παρατεταμένης έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες,, δηλητηριάσεις, λόγω χημικής προσρόφησης των ακαθαρσιών στην τροφοδοσία, και η μη αναστρέψιμη εναπόθεση ανθρακούχων υπολειμμάτων<sup>11</sup>.

### *Μηχανισμός των καταλυτικών αντιδράσεων*

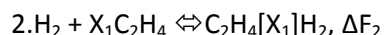
Η ιδέα ότι ένας καταλύτης παρέχει έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την επίτευξη μιας αντίδρασης, και ότι αυτή η εναλλακτική διαδρομή είναι η ταχύτερη, έχει αναπτυχθεί σε πολλές μεμονωμένες περιπτώσεις. Η βάση αυτής της ιδέας είναι ότι ο καταλύτης και ένα ή περισσότερα από τα αντιδραστήρια, σχηματίζουν ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο, μια χαλαρά συνδεδεμένη ένωση η οποία είναι ασταθής, και ότι αυτό το σύμπλοκο, στη συνέχεια, παίρνει μέρος σε μετέπειτα αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν σε τελικά προϊόντα και τον αναγεννημένο καταλύτη. Η ομογενής κατάλυση μπορεί συχνά να εξηγηθεί, μέσω της έννοιας αυτής. Για παράδειγμα, θεωρούμε κατάλυση με οξέα και βάσεις. Σε υδατικά διαλύματα, οξέα και βάσεις μπορούν να αυξήσουν τον ρυθμό της υδρόλυσης σακχάρων, αμύλων και εστέρων. Η κινητική της υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα καταλύεται από το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να εξηγηθεί από το ακόλουθο μηχανισμό:



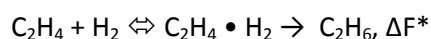
Για να είναι αυτή η καταλυτική αλληλουχία σε σχέση με την μη καταλυτική υδρόλυση, η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του κάθε βήματος 1 και 2, πρέπει να είναι μικρότερη από την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης για τη μη καταλυτική αντίδραση,



Ομοίως, η ετερογενής καταλυτική υδρογόνωση του αιθυλενίου σε στερεό καταλύτη μπορεί να ακολουθεί τα βήματα



όπου  $[\text{X}_1]$  είναι ο στερεός καταλύτης και  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{X}_1]\text{H}_2$  αντιπροσωπεύει το σύμπλοκο που σχηματίζεται μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων και του καταλύτη. Η ομογενής αντίδραση, σύμφωνα με την απόλυτη θεωρία των ρυθμών αντίδρασης, θα γραφτεί



όπου η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας,  $\Delta F^*$ , για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου,  $\text{C}_2\text{H}_4 \bullet \text{H}_2$ , είναι η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης για την ομογενή αντίδραση. Η αποτελεσματικότητα του καταλύτη εξηγείται με βάση το γεγονός ότι, η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης καθενός από τα βήματα στο καταλυτικό μηχανισμό, είναι μικρότερη από  $\Delta F^*$ .

Αυτές οι επεξηγήσεις, ιδιαίτερα για την υδρογόνωση του αιθυλενίου, είναι κατάφωρα υπεραπλουστευμένες. Θα πρέπει να θεωρούνται φαινομενολογικά μοντέλα, όχι μηχανισμοί. Ο πραγματικός μηχανισμός της υδρογόνωσης του αιθυλενίου είναι αρκετά πολύπλοκος. Παρά τη σημαντική προσπάθεια που επικεντρώθηκε σε αυτή την αντίδραση, ένας μηχανισμός ικανοποιητικός για όλους τους ερευνητές, δεν έχει προσφερθεί ακόμη. Το σύστημα, ωστόσο, δίνει την ευκαιρία να συγκριθούν ρυθμοί ομοιογενών και ετερογενών αντιδράσεων. Χρησιμοποιώντας δημοσιευμένα στοιχεία, ο Boudart<sup>12</sup> διαπίστωσε ότι οι ομοιογενείς και καταλυτικοί ρυθμοί μπορούν να εκφραστούν ως :

$$r_{\text{hom}} = 10^{27} e^{-43.000 / R_g T}$$

$$r_{\text{cat}} = 2 \cdot 10^{27} e^{-13.000 / R_g T} \quad (\text{καταλύτης CuO-MgO})$$

Στους 600°K οι σχετικές τιμές είναι

$$r_{\text{cat}}/r_{\text{hom}} = e^{(43.000 - 13.000) / 600R_g} \approx 10^{11}$$

Στην περίπτωση αυτή, ο καταλύτης έχει προκαλέσει μια ριζική μείωση της συνολικής ενέργειας ενεργοποίησης, προφανώς από αντικατάσταση ενός δύσκολου ομοιογενούς βήματος, από μία πιο εύκολα εκτελούμενη επιφανειακή αντίδραση, που αφορά το προσροφημένο αιθυλένιο. Τα αποτελέσματα οδηγούν στην κινητική που παρατηρήθηκε από

τους Wgnkoor και Wilhelm<sup>13</sup>, μία αντίδραση πρώτου βαθμού σε H<sub>2</sub> και μηδενικής τάξης σε ισχυρά απορροφόμενο αιθυλένιο.

Τα τρία στάδια που υποθέτονται για την καταλυτική υδρογόνωση του αιθυλενίου, υποδεικνύουν ότι το ποσοστό μπορεί να επηρεάζεται τόσο από προσρόφηση και εκρόφηση (στάδια 1 και 3) όσο και από την επιφανειακή αντίδραση (στάδιο 2). Δύο είναι οι πιθανές ακραίες περιπτώσεις: ότι το βήμα 1 και το βήμα 3 είναι αργά σε σχέση με το βήμα 2 ή ότι το βήμα 2 είναι σχετικά αργό. Στην πρώτη περίπτωση τα ποσοστά προσρόφησης ή εκρόφησης παρουσιάζουν ενδιαφέρον, ενώ στη δεύτερη, η επιφανειακή συγκέντρωση του προσροφημένου που αντιστοιχεί σε θέση ισορροπίας σε σχέση με τα βήματα 1 και 3, είναι απαραίτητη. Σε οποιαδήποτε περίπτωση θα θέλαμε να μάθουμε τον αριθμό των θέσεων πάνω στον καταλύτη, ή τουλάχιστον το εμβαδόν επιφανείας του καταλύτη. Τα ερωτήματα αυτά απαιτούν μια μελέτη της προσρόφησης.

### **1.2.1.2 Προσρόφηση σε στερεή επιφάνεια**

#### *Χημεία επιφάνειας και απορρόφηση*

Ακόμη και η πιο προσεκτικά γυαλισμένες επιφάνειες δεν είναι ομαλές σε μικροσκοπική έννοια, αλλά είναι ακανόνιστες, με κοιλάδες και κορυφές που εναλλάσσονται πάνω από την περιοχή. Οι περιοχές της παρατυπίας, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στα εναπομείναντα πεδία δύναμης. Σε αυτές τις θέσεις, τα επιφανειακά άτομα του στερεού, μπορούν να προσελκύσουν άλλα άτομα ή μόρια στην περιβάλλουσα αέρια ή υγρή φάση. Ομοίως, οι επιφάνειες των καθαρών κρυστάλλων, έχουν ανομοιομορφα πεδία δυνάμεων λόγω της ατομικής δομής του κρυστάλλου. Τέτοιες επιφάνειες έχουν επίσης θέσεις ή ενεργά κέντρα όπου ενισχύεται η προσρόφηση. Μπορούν να συμβούν δύο τύποι προσρόφησης.

#### *Φυσική προσρόφηση*

Ο πρώτος τύπος προσρόφησης είναι μη ειδική και κάπως παρόμοια με τη διαδικασία της συμπύκνωσης. Οι δυνάμεις προσέλκυσης των υγρών μορίων σε στερεά επιφάνεια είναι σχετικά αδύναμες, και η θερμότητα που εκλύεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη θερμότητα της συμπύκνωσης, 0,5 έως 5 kcal/g mole. Η ισορροπία μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και των μορίων του αερίου συνήθως επιτυγχάνεται γρήγορα και είναι εύκολα αναστρέψιμη, επειδή οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μικρές. Η ενέργεια ενεργοποίησης για τη φυσική προσρόφηση είναι συνήθως λιγότερη από 1kcal/g mole. Αυτή είναι μια άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι, οι δυνάμεις που εμπλέκονται στη φυσική προσρόφηση είναι αδύναμες. Η φυσική προσρόφηση δεν μπορεί να εξηγήσει την καταλυτική δραστηριότητα των στερεών για την αντίδραση μεταξύ σχετικώς σταθερών μορίων, επειδή δεν υπάρχει πιθανότητα μεγάλης μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης. Οι αντιδράσεις των ατόμων και των ελευθέρων ριζών στις επιφάνειες, περιλαμβάνουν μερικές φορές μικρές ενέργειες ενεργοποίησης και σε αυτές τις περιπτώσεις η φυσική προσρόφηση μπορεί να παίζει ρόλο. Επίσης, η φυσική προσρόφηση χρησιμεύει στη συγκέντρωση των μορίων μιας ουσίας σε μια επιφάνεια. Αυτό μπορεί να έχει σημασία σε

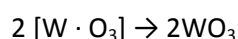
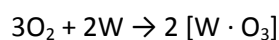
περιπτώσεις που αφορούν αντίδραση μεταξύ ενός χημειοροφόμενου αντιδρώντος και ενός συναντιδρώντος που μπορεί να είναι φυσικώς προσροφημένο. Η κατάλυση δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στη φυσική προσρόφηση. Έτσι όλα τα στερεά θα προσροφούν φυσικά αέρια υπό κατάλληλες συνθήκες, και όμως όλα τα στερεά δεν είναι καταλύτες.

Το ύψος της φυσικής προσρόφησης μειώνεται γρήγορα καθώς η θερμοκρασία ανυψώνεται και είναι γενικά πολύ μικρό πάνω από τις κρίσιμες θερμοκρασίες του προσροφημένου συστατικού. Αυτό αποτελεί περαιτέρω απόδειξη ότι η φυσική προσρόφηση δεν είναι υπεύθυνη για την κατάλυση. Για παράδειγμα, ο ρυθμός της οξειδωσης του διοξειδίου του θείου επί ενός καταλύτη λευκόχρυσου γίνεται αισθητή μόνο πάνω από 300 ° C, αλλά είναι σημαντικά υψηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του διοξειδίου του θείου (157 ° C) ή του οξυγόνου (-119 ° C). Φυσική προσρόφηση δεν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις παραμορφώσεις της φύσης της επιφάνειας, αλλά είναι συνήθως άμεσα ανάλογη προς την ποσότητα της επιφάνειας. Ωστόσο, η έκταση της προσρόφησης δεν περιορίζεται σε μια μονομοριακή στρώση επί της στερεάς επιφάνειας, ειδικά πλησίον της θερμοκρασίας συμπύκνωσης. Δεδομένου ότι τα στρώματα των μορίων δημιουργούνται επί της στερεάς επιφάνειας, η διαδικασία γίνεται προοδευτικά περισσότερο σαν συμπύκνωση.

Οι μελέτες φυσικής προσρόφησης είναι πολύτιμες για τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων των στερεών καταλυτών. Έτσι, οι ερωτήσεις της επιφάνειας και της διανομής του μεγέθους πόρων σε πορώδεις καταλύτες μπορούν να απαντηθούν από μετρήσεις φυσικής προσρόφησης.

### Χημειορόφηση

Ο δεύτερος τύπος προσρόφησης είναι συγκεκριμένος και περιλαμβάνει δυνάμεις πολύ ισχυρότερες από ό, τι στη φυσική προσρόφηση. Σύμφωνα με την πρωτοποριακή δουλειά του Langmuir<sup>14</sup>, τα προσροφημένα μόρια κρατούνται στην επιφάνεια από σθεναρές δυνάμεις του ίδιου τύπου με εκείνες που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων στα μόρια. Παρατήρησε ότι ένα σταθερό φιλμ οξειδίου σχηματίστηκε στην επιφάνεια συρμάτων βολφραμίου, υπό την παρουσία οξυγόνου. Το υλικό αυτό δεν ήταν η κανονική οξείδιο  $WO_3$ , διότι παρουσίασε διαφορετικές χημικές ιδιότητες. Ωστόσο, η ανάλυση από τα τοιχώματα του δοχείου, το οποίο αποθήκευε το σύρμα, έδειξε ότι  $WO_3$  δόθηκε από την επιφάνεια κατά την εκρόφηση. Αυτό πρότεινε μια διαδικασία του τύπου



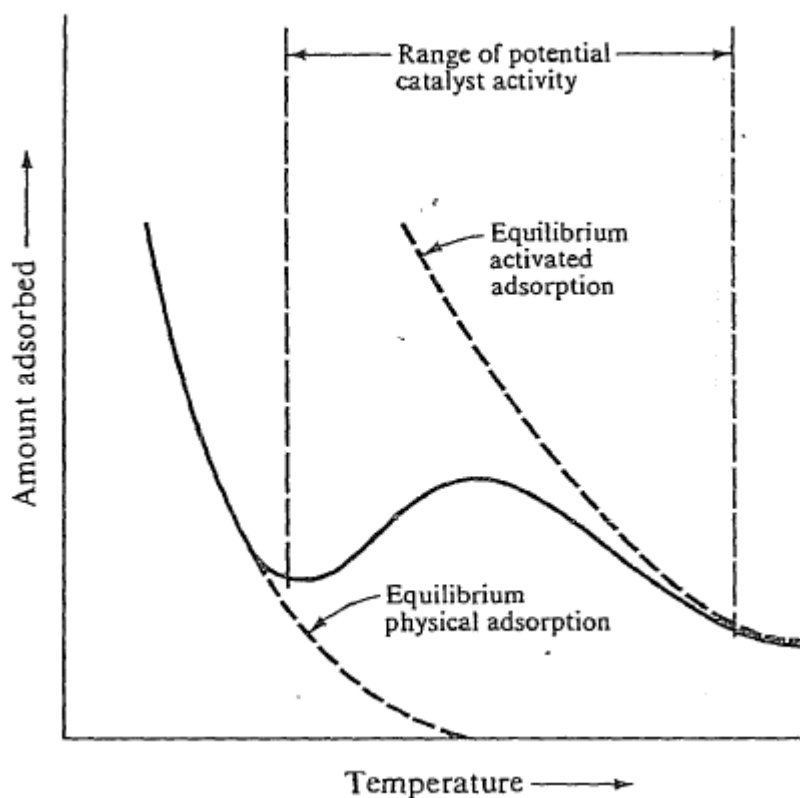
Όπου το  $[W \cdot O_3]$  αντιπροσωπεύει την προσροφημένη ένωση. Περαιτέρω απόδειξη για τη θεωρία ότι η εν λόγω προσρόφηση περιλαμβάνει δεσμούς σθένους βρίσκεται στις μεγάλες θερμότητες προσρόφησης. Οι παρατηρούμενες αξίες είναι της ίδιας τάξης μεγέθους όπως η θερμότητα των χημικών αντιδράσεων, 5 έως 100 kcal/g mole.

Ο Taylor<sup>15</sup> πρότεινε το όνομα *χημειορόφηση* για την περιγραφή αυτού του δεύτερου είδους του συνδυασμού των μορίων αερίου με στερεές επιφάνειες. Λόγω της υψηλής θερμότητας

προσρόφησης, η ενέργεια που διακατέχεται από χημειοροφημένα μόρια μπορεί να είναι ουσιαστικά διαφορετική από αυτή που βρίσκεται μόνο στα μόρια. Ως εκ τούτου, η ενέργεια ενεργοποίησης για αντιδράσεις που περιλαμβάνουν χημειοροφημένα μόρια μπορεί να είναι σημαντικά μικρότερη, από ότι για αντιδράσεις που αφορούν μόνο τα μόρια. Είναι σε αυτή τη βάση που χημειορόφηση προσφέρει μια εξήγηση για την καταλυτική επίδραση των στερεών επιφανειών.

Δύο είδη χημειορόφησης συναντώνται: ενεργοποιημένη και λιγότερο συχνά, μη ενεργοποιημένη. Ενεργοποιημένη χημειορόφηση σημαίνει ότι, το ποσοστό ποικίλλει με τη θερμοκρασία σύμφωνα με μια πεπερασμένη ενέργεια ενεργοποίησης στην εξίσωση Arrhenius. Ωστόσο, σε ορισμένα συστήματα η χημειορόφηση συμβαίνει πολύ γρήγορα, γεγονός που υποδηλώνει μια ενέργεια ενεργοποίησης κοντά στο μηδέν. Αυτό ονομάζεται *μη ενεργοποιημένη χημειορόφηση*. Συχνά έχει διαπιστωθεί ότι για ένα δεδομένο αέριο και στερεό, η αρχική χημειορόφηση είναι μη ενεργοποιημένη, ενώ αργότερα στάδια της διαδικασίας είναι αργά και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (ενεργοποιημένη προσρόφηση).

Όσον αφορά την ισορροπία προσρόφησης, η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και της ποσότητας προσρόφησης (τόσο φυσικώς και χημικώς) παρουσιάζεται στην εικόνα 5. Θεωρείται ότι ενεργοποιείται η χημειορόφηση στην περίπτωση αυτή. Καθώς σημειώνεται υπέρβαση της κρίσιμης θερμοκρασίας του στοιχείου, η φυσική προσρόφηση προσεγγίζει μία πολύ χαμηλή τιμή ισορροπίας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η ποσότητα της ενεργοποιημένης προσρόφηση καθίσταται σημαντική, διότι ο ρυθμός είναι αρκετά υψηλός για να προσροφηθούν σημαντικές ποσότητες σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Σε ένα συνηθισμένο πείραμα προσρόφησης, που περιλαμβάνει τα συνήθη χρονικά διαστήματα, η καμπύλη προσρόφησης πράγματι αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από την ελάχιστη τιμή, όπως φαίνεται από την συνεχή γραμμή στην εικόνα 5. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί περαιτέρω, η φθίνουσα τιμή ισορροπίας για την ενεργοποιημένη προσρόφηση, επιβραδύνει τη διαδικασία, και η ποσότητα που προσροφάται σημειώνει μέγιστο. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες, ακόμη και ο ρυθμός της σχετικά αργής ενεργοποιημένης διαδικασίας μπορεί να είναι επαρκής για να δώσει τα αποτελέσματα που πλησιάζουν σε τιμή ισορροπίας. Ως εκ τούτου, η συνεχής καμπύλη που αντιπροσωπεύει το ποσό που προσροφάται, προσεγγίζει την διακεκομμένη τιμή ισορροπίας για την διεργασία ενεργοποιημένης προσρόφησης.



Εικόνα 5. Επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσική και ενεργοποιημένη προσρόφηση.

### 1.2.1.3 Φυσικές ιδιότητες των καταλυτών

Το εμβαδόν της επιφάνειας ενός στερεού έχει έντονη επίδραση στην ποσότητα του προσροφημένου αερίου και την δραστικότητα του ως καταλύτη. Για παράδειγμα, αν ένα δείγμα φρέσκου νικελίου Ράνεϊ, το οποίο είναι πολύ πορώδες και έχει μεγάλη επιφάνεια, κρατιέται στο χέρι, η θερμότητα που οφείλεται στην προσρόφηση του οξυγόνου μπορεί να γίνει αισθητή αμέσως. Όμως δεν είναι εμφανίζεται θερμότητα, στην ίδια μάζα του μη πορώδους νικελίου. Αυτή η σχέση μεταξύ της επιφάνειας και το βαθμό της προσρόφησης οδήγησε στην ανάπτυξη πολύ πορωδών υλικών, με περιοχές τόσο υψηλές όσο  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Μερικές φορές το ίδιο το καταλυτικό υλικό μπορεί να παρασκευαστεί σε μια μορφή με μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας. Όταν αυτό δεν είναι δυνατόν, τα υλικά τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορέας ή υπόστρωμα επί του οποίου είναι διεσπαρμένη η καταλυτική ουσία. Η πυριτική πηκτής και η αλούμινα, χρησιμοποιούνται ευρέως ως υποστρώματα.

Η εξάρτηση των συντελεστών της προσρόφησης και των καταλυτικών αντιδράσεων στην επιφάνεια, καθιστά επιτακτική την ανάγκη να έχουμε μια αξιόπιστη μέθοδος μέτρησης της επιφάνειας. Διαφορετικά δεν θα ήταν δυνατή η σύγκριση μεταξύ διαφορετικών καταλυτών (των οποίων οι περιοχές είναι διαφορετικές), για την εξακρίβωση της εγγενούς δραστικότητας

ανά μονάδα επιφάνειας. Για τις περιοχές επιφάνειας στο εύρος μεταξύ των εκατοντάδων τετραγωνικών μέτρων ανά γραμμάριο, είναι απαραίτητο ένα πορώδες υλικό με ισοδύναμη κυλινδρική ακτίνα πόρου στην κλίμακα μεταξύ των 10 και 100 Å.

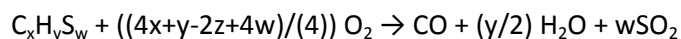
Όταν η κύρια καταλυτική επιφάνεια είναι στο εσωτερικό ενός στερεού σωματιδίου, η αντίσταση στην μεταφορά μάζας και ενέργειας από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό, μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Αρκεί να σημειώσουμε ότι, αυτή η αντιμετώπιση στηρίζεται σε ένα γεωμετρικό μοντέλο για την έκταση και τη διανομή των κενών χώρων μέσα στο συμπλόκου της πορώδους δομής του σωματιδίου. Θα ήταν καλύτερο να γνωρίζουμε το μέγεθος και το σχήμα κάθε κενού χώρου στο σωματίδιο. Ελλείψει αυτών των πληροφοριών, οι παράμετροι του μοντέλου θα πρέπει να αξιολογούνται από αξιόπιστες και εύκολα προμηθευόμενες γεωμετρικές ιδιότητες. Εκτός από την επιφάνεια, τρεις άλλες ιδιότητες εμπίπτουν σε αυτή την κατάταξη: ο κενός όγκος, η πυκνότητα του στερεού υλικού στο σωματίδιο, και την κατανομή του κενού όγκου σε αναλογία με το μέγεθος του κενού (κατανομή πόρων - όγκου)<sup>9</sup>.



### 1.3 Αντιδράσεις που μελετούνται deNO<sub>x</sub> –CO+NO

#### 1.3.1 Το παρασκήνιο της καύσης

Η κύρια πηγή οξειδίων του αζώτου είναι οι διεργασίες καύσης, όπως η καύση άνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των αεριοστροβίλων, κινητήρων, αποτεφρωτήρες απορριμμάτων, διυλιστήρια και αεριοποίησης (σταθερές πηγές), και στους κινητήρες των οχημάτων και των αεροπλάνων. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, οι διεργασίες καύσης είναι τόσο γρήγορες ώστε η θερμοδυναμική ισορροπία προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O δεν έχει επιτευχθεί. Η ακριβώς επαρκής ποσότητα του οξειδωτικού (οξυγόνο ή αέρα) για να κάψει τον άνθρακα, το υδρογόνο και το θείο σε ένα καύσιμο σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και διοξείδιο του θείου είναι η θεωρητική ή στοιχειομετρική απαίτηση σε οξυγόνο ή αέρα. Η χημική εξίσωση για την πλήρη καύση ενός καυσίμου είναι η εξής:



όπου x, y, z, και w είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τον άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το θείο στο καύσιμο, αντίστοιχα. Για παράδειγμα, 1 mol οκτανίου απαιτεί 12,5 mol οξυγόνου για την πλήρη καύση προς 8 mol διοξειδίου του άνθρακα και 9 mol νερού. Στην πράξη, η ποσότητα του αέρα που είναι αναγκαία για να επιτευχθεί πλήρης καύση είναι μεγαλύτερη από τη θεωρητικά απαραίτητη ποσότητα του αέρα. Αυτή η περίσσεια αέρα εκφράζεται ως ένα ποσοστό βάρους του θεωρητικού ποσού αέρα. Ο λόγος ισοδυναμίας ορίζεται ως ο λόγος της πραγματικής αναλογίας αέρα / καυσίμου στη στοιχειομετρική αναλογία αέρα / καυσίμου. Λόγος ισοδυναμίας με τιμές μικρότερες από 1.0 αντιστοιχεί σε μίγματα πλούσια σε καύσιμο. Αντίθετα, τιμές μεγαλύτερες από 1.0 αντιστοιχούν σε μίγματα φτωχά σε καύσιμο. Ως εκ τούτου, στο παράδειγμα που παρουσιάζεται παραπάνω, για την καύση των οκτανίων η στοιχειομετρική αναλογία αέρα / καυσίμου είναι ίση με 15,13 kg αέρα / kg οκτανίου.

#### 1.3.2 Το πρόβλημα της ρύπανσης

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που δημιουργούνται από την καύση περιλαμβάνουν οξείδια του θείου (SO<sub>2</sub> κυρίως), αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστους υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Ο πίνακας 1 παρουσιάζει τυπικές συγκεντρώσεις και το φάσμα των εκπομπών των καυσαερίων από αποδοτικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ως συνάρτηση του καυσίμου που χρησιμοποιείται<sup>16</sup>.

**Πίνακας 1. Τυπικές συγκεντρώσεις και εύρος των εκπομπών καυσαερίων από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.**

	Natural gas	Fuel oil <sup>a</sup>	Coal
NO <sub>x</sub> (ppm)	25–160	100–600	150–1000
SO <sub>x</sub> (ppm)	<0.5–20	200–2000	200–2000
CO <sub>2</sub> (%)	5–12	12–14	10–15
O <sub>2</sub> (%)	3–18	2–5	3–5
H <sub>2</sub> O (%)	8–19	9–12	7–10
N <sub>2</sub>	Balance	Balance	Balance

<sup>a</sup> Dependent on fuel oil, e.g., No. 6 fuel oil.

Το φυσικό αέριο, για παράδειγμα, είναι ένα σχετικά καθαρό καύσιμο σε σχέση με τον σχηματισμό NO<sub>x</sub> όταν συγκρίνεται με βαρύ καύσιμο ή άνθρακα. Το φυσικό αέριο δεν περιέχει κανένα καύσιμο αζώτου, όπως για παράδειγμα τα άτομα αζώτου που δεσμεύονται στα μόρια υδρογονανθράκων, και, ως εκ τούτου, η μόνη διαδρομή παραγωγής NO<sub>x</sub> είναι μέσω οξείδωσης του μοριακού αζώτου που περιέχεται στον αέρα καύσης.

### 1.3.2.1 Οξείδια του Αζώτου

Υπάρχουν αρκετοί τύποι των οξειδίων του αζώτου με ποικίλες και γνωστές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός τους ως προσροφημένα είδη σε διαφορετικές επιφάνειες δεν έχει ενιαία ερμηνεία<sup>17</sup>. Μεταξύ αυτών των οξειδίων, τα συστατικά των ρυπογόνων αερίων εκπομπών που σχηματίζονται από την καύση καυσίμων βιομάζας και τα ορυκτά είναι κυρίως το οξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>), τα οποία συλλογικά ονομάζονται NO<sub>x</sub>. Το NO είναι το κύριο συστατικό σε προϊόντα καύσης (συνήθως το 95% του συνόλου των NO<sub>x</sub><sup>18</sup>). Τα NO<sub>x</sub> παράγονται όχι μόνο από την καύση των καυσίμων και βιομάζας, αλλά και από την οξείδωση της NH<sub>3</sub> (που παράγεται από την μικροβιακή αποσύνθεση των πρωτεϊνών στο έδαφος), και την ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Τρεις τρόποι αντίδρασης, εκ των οποίων ο καθένας έχει μοναδικά χαρακτηριστικά, είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό του NO<sub>x</sub> κατά τις διεργασίες καύσης: (1) το θερμικό NO<sub>x</sub>, το οποίο σχηματίζεται από το συνδυασμό του ατμοσφαιρικού αζώτου και οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες, (2) το NO<sub>x</sub> καυσίμου, το οποίο σχηματίζεται από την οξείδωση του αζώτου που έχει δεσμευτεί στο καύσιμο, και (3) το άμεσο NO<sub>x</sub>, το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση των θραυσμάτων των υδρογονανθράκων που προέρχονται από τα καύσιμα με ατμοσφαιρικό άζωτο<sup>19</sup>.

## Ο αντίκτυπος των NO<sub>x</sub>

### Τοξικότητα

Το NO<sub>x</sub> έχει δύο μορφές τοξικότητας, μία όταν βρίσκεται σε υγρή και συγκεντρωμένη κατάσταση και μία άλλη, ως αέριος ρύπος. Ως υγρό, μπορεί να βρεθεί σε βιομηχανίες όπου παράγονται οξέα ή / και εργαστήρια όπου το αέριο που χρησιμοποιείται και αποθηκεύεται σε φιάλες υπό πίεση. Επαφή με το δέρμα ή τα μάτια μπορεί να προκαλέσει σοβαρά εγκαύματα. Επιπλέον, επειδή το υγρό αυτό έχει σημείο βρασμού τους 294,3 K, σε 1 atm, οι κίνδυνοι είναι μεγάλοι για εισπνοή. Η έκθεση, για περιόδους μεγαλύτερες από 15 λεπτά, σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 5 ppm N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (9 mg / m<sup>3</sup>), είναι γνωστή για την παραγωγή αφόρητων ερεθισμών ή μη αναστρέψιμων αλλαγών στους πνευμονικούς ιστούς. Ωστόσο, και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις θα μπορούσε να εμφανιστούν ερεθισμοί.

### Περιβαλλοντικός αντίκτυπος

Σήμερα, η αποψίλωση των δασών του βορείου ημισφαιρίου από τη μόλυνση θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα οικολογικά προβλήματα. Παρά το γεγονός ότι η ευθύνη θα μπορούσε να κατευθύνεται προς μια ποικιλία παραγόντων, η όξινη βροχή παραμένει η σημαντικότερη μεταξύ τους. Η βροχή είναι γενικά ελαφρώς όξινη, και το pH της είναι περίπου 5-6, αν και η όξινη βροχή έχει χαμηλότερες τιμές pH, μεταξύ 4 και 4,5. Οι όξινες βροχές οφείλονται στην παρουσία των SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Σε αυτή τη διαδικασία, τα οξείδια του αζώτου διαδραματίζουν σημαίνοντα ρόλο στη φωτοχημεία τόσο τροπόσφαιρας και της στρατόσφαιρας<sup>20,21</sup>.

Η οικογένεια των ειδών οξειδίου του αζώτου κατανέμεται μεταξύ των ενεργών ριζών (NO<sub>x</sub>, NO<sub>3</sub>), τα μεσαία είδη (π.χ., εστέρα του οξικού οξέος (PAN)), η οποία μπορεί να μετατραπεί πάλι σε NO<sub>2</sub> και τα τελικά είδη (HNO<sub>3</sub>, οργανικά νιτρικά άλατα), που δεν συμβάλλουν πλέον στην φωτοχημεία και αποθέτονται αποτελεσματικά. Σε χαμηλές θερμοκρασίες του χειμώνα, το PAN είναι σταθερό και μπορεί να μεταφερθεί στην ανώτερη τροπόσφαιρα και σε απομακρυσμένες περιοχές. Το καλοκαίρι, όμως, η διάρκεια ζωής του PAN είναι μικρή (μερικές ώρες), ως εκ τούτου οι συγκεντρώσεις μπορούν να παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα παρά τις άφθονες φωτοχημικές ρίζες που προωθούν τον σχηματισμό του PAN. Έτσι, η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα τη στεγανοποίηση των οξειδίων του αζώτου, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει την απόθεση. Το μονοξείδιο του αζώτου οξειδώνεται ταχέως από το όζον, ενώ ρίζες όπως OH<sup>\*</sup> και HO<sub>2</sub> μετατρέπονται σε NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> και HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Η όξινη βροχή συνήθως σχηματίζεται ψηλά στα σύννεφα, μια τοποθεσία όπου τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν με το νερό, το οξυγόνο και άλλα οξειδωτικά. Οι ενώσεις αυτές μετασχηματίζονται σε HNO<sub>3</sub> που τότε καθιστά όξινη τη βροχή, το χιόνι ή την ομίχλη, λόγω της διαλυτότητάς του στο νερό. Αυτές οι όξινες καθιζήσεις διαταράσσουν σημαντικά τα υδάτινα οικοσυστήματα και μπορεί να προκαλέσουν το βιολογικό θάνατο των λιμνών και των ποταμών.

### 1.3.2.2 Κανονισμοί εκπομπών

Ξεκινώντας στις αρχές της δεκαετίας του 1970, έχει εξελιχθεί σταδιακά μια πολιτική σε διάφορες χώρες, ιδίως την Ιαπωνία, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Γερμανία, για τη δημιουργία ενός προγράμματος μείωσης των επιπέδων εκπομπών των ρύπων στα καυσαέρια από σταθερές πηγές.

Το τελευταίο πρωτόκολλο, το πρωτόκολλο του Γκέτεμποργκ, είναι μοναδικό με την έννοια ότι καθορίζει τις μειώσεις των τεσσάρων ρυπαντών για τη μείωση των τριών αποτελεσμάτων (όξυνση, τον ευτροφισμό και τις επιπτώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος στην υγεία του ανθρώπου και της βλάστησης). Το πρωτόκολλο έχει υπογραφεί από 29 χώρες της Ευρώπης, μαζί με τον Καναδά και τις ΗΠΑ. Εκτός από τα πρωτόκολλα, τα κράτη μέλη πρέπει να πληρούν διάφορες προϋποθέσεις. Τον Μάιο του 1999, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (ΕΚ) παρουσίασε μια πρόταση Οδηγίας για τα Εθνικά Ανώτατα Όρια Εκπομπών (NECD) για ρύπους που αναφέρονται στη Σύμβαση για τη Μακράς Ακτίνας Διασυνοριακή Ρύπανση της Ατμόσφαιρας (CLRTAP) και, για πρώτη φορά, για την αμμωνία. Στις ΗΠΑ, για παράδειγμα, ο τίτλος IV της b1990 ΥΠΠ «Clean Air Act Amendments» απευθύνεται σε SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> από ενεργειακές εγκαταστάσεις κοινής ωφελείας για να ελέγχει τις πρόδρομες ουσίες των όξινων εναποθέσεων. Οι ετήσιες εκπομπές που αναφέρθηκαν από τα μέλη στη CLRTAP συνοψίζονται από το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα παρακολούθησης και αξιολόγησης (EMEP, ένα συνεργατικό πρόγραμμα για την παρακολούθηση και την εκτίμηση της μεταφοράς των ατμοσφαιρικών ρύπων στην Ευρώπη σε μεγάλη απόσταση). Επικαιροποιημένες πληροφορίες σχετικά με τις εκπομπές ρύπων θα μπορούσε να επιτευχθούν με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (ΕΟΠ), ο οποίος ερμηνεύει τα δεδομένα εκπομπής, συντονίζει την ανάπτυξη της χωρικής κατανομής των εκπομπών, και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις πολιτικές και τα σενάρια<sup>22</sup>· και στο Ευρωπαϊκό Μητρώο Ρυπογόνων Εκπομπών (EPER), το οποίο είναι το πρώτο πανευρωπαϊκό μητρώο εκπομπών στην ατμόσφαιρα και στα ύδατα από μεγάλου και μεσαίου μεγέθους βιομηχανικές εγκαταστάσεις στην Ευρώπη. Η πρώτη έκθεση του EPER περιλαμβάνει στοιχεία για το έτος 2001, από περίπου 10.000 βιομηχανικές εγκαταστάσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση και τη Νορβηγία.

### 1.3.3 Πραγματικές προσεγγίσεις για τη μείωση του NO<sub>x</sub>

Μια πρώτη προσέγγιση συνίσταται στην τροποποίηση των συνθηκών λειτουργίας για τη μείωση του σχηματισμού NO<sub>x</sub>. Μεταξύ των νέων ανεπτυγμένων τεχνολογιών, οι φούρνοι με χαμηλή παραγωγή NO<sub>x</sub> αντιπροσωπεύουν μια σημαντική συμβολή. Οι καυστήρες αερίων χαμηλών NO<sub>x</sub> που ελαχιστοποιούν το θερμικό σχηματισμό NO<sub>x</sub>, μειώνοντας τις θερμοκρασίες καύσης και ελέγχοντας τη στοιχειομετρία της αντίδρασης συμβάλουν σημαντικά και, υπό την ύπαρξη βελτιστοποιημένων συνθηκών, μπορεί να επιτευχθεί μείωση των NO<sub>x</sub> κατά 40% ή περισσότερο. Η μείωση του NO<sub>x</sub> λαμβάνει χώρα με μείωση της θερμοκρασίας της καύσης και με τον έλεγχο του προστιθέμενου αέρα. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία συνεπάγεται ανεπιθύμητες ενέργειες όπως η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στις στάχτες, μεγαλύτερο σχηματισμό CO, καθώς και προβλήματα διάβρωσης και σκωρίας εξαιτίας του τοπικού αναγωγικού περιβάλλοντος.

Μία δεύτερη προσέγγιση συνίσταται στην καταστροφή ή την παροχή ελευθερίας στο  $\text{NO}_x$  να αντιδράσει με άλλα αντιδραστήρια, καθιστώντας δυνατή την εξάλειψή του ή να την τροποποιήσή του.

Από θερμοδυναμική άποψη, τα  $\text{NO}$  και  $\text{NO}_2$  είναι ασταθή. Παρά αυτήν την θερμοδυναμική αστάθεια, κινητικές μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για ομοιογενή αποσύνθεση του  $\text{NO}$  είναι υψηλή ( $\sim 335 \text{ kJ / mol}^{23}$ ). Ως εκ τούτου, ένας καταλύτης είναι απαραίτητο να μειώσει αυτή την ενέργεια ενεργοποίησης, προκειμένου να διευκολυνθεί αυτή η αποσύνθεση. Σε γενικές γραμμές, οι μέθοδοι επεξεργασίας των καυσαερίων προτιμώνται για τον έλεγχο των  $\text{NO}_x$ , επειδή το σύστημα που προσφέρουν έχει χρησιμότητα σε ευρύτερο φάσμα από ό, τι είναι δυνατόν με τους ελέγχους καύσης. Μεταξύ των μεθόδων που ερευνώνται να καθαρίσουν τα ρεύματα καυσαερίων  $\text{NO}_x$  είναι<sup>16,24</sup> :

1. Η έγχυση μεθανόλης σε καπναέρια για τη μετατροπή του  $\text{NO}$  προς  $\text{NO}_2$  (δυναμικά υποπροϊόντα είναι τα  $\text{CO}$  και  $\text{CH}_2\text{O}$ ), το οποίο αφαιρείται μέσα σε μία πλυντρίδα με ασβεστόλιθο. Διάφορες διαμορφώσεις του τελευταίου σταδίου περιλαμβάνουν τη χρήση ενός ξηραντήρα ψεκασμού με υδατικό ιλύδες διάλυμα ασβέστη με  $\text{NaOH}$  ως πρόσθετο, όπου το ποσοστό αφαίρεσης  $\text{NO}_x$  είναι 35-50%.
2. Η προσθήκη ορισμένων μεταλλικών χηλικών, όπως το σιδηρούχο αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ ( $\text{Fe (II) * EDTA}$ ), αυξάνει την προσρόφηση του  $\text{NO}$  με την αντίδραση να παράγει σιδηρούχα νιτροσυλο -σύμπλοκα ( $\text{Fe (II) * EDTA * NO}$ ). Το προκύπτον διάλυμα περνάει έπειτα σε βιολογική διεργασία για να διαχωριστεί και για να απομακρυνθεί η προσθήκη νιτροσυλίου (δεσμευμένο νιτρικό οξύδιο) από το σιδηρούχο  $\text{EDTA}$  και να μειωθεί το οξειδωμένο τρισθενές σιδηρούχο  $\text{EDTA (Fe (III) EDTA-)}$  προς την σιδηρούχα μορφή που είναι ενεργή για να καταστήσει το  $\text{NO}_x$  ανενεργό.
3. Χρήση προσροφητικών, π.χ., χρησιμοποιώντας αλουμίνα εμποτισμένη με ανθρακικό νάτριο σε μία ρευστοποιημένη κλίνη, όπου διαπιστώθηκε ότι πρέπει να είναι παρών  $\text{SO}_2$  για την αποτελεσματική απομάκρυνση του  $\text{NO}_x$ .
4. Επιλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (SNCR), χρησιμοποιώντας υδατική ουρία ή με έγχυση αμμωνίας εντός του κλιβάνου σε θερμοκρασία 1148-1423 K, όπου η μείωση του  $\text{NO}_x$  είναι μεταξύ 30% και 75%.
5. Επιλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) του  $\text{NO}$  χρησιμοποιώντας αμμωνία (ή άλλες ενώσεις, όπως υδρογονάνθρακες) ως αναγωγικό για να σχηματίσουν άζωτο και νερό. Οι κύριες κατηγορίες των καταλυτών που έχουν ερευνηθεί για SCR είναι:  
(α) Υποστηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων, π.χ.,  $\text{Pd / Al}_2\text{O}_3$ .  
(β) τους καταλύτες με βάση οξείδια μετάλλου, π.χ., εκείνα που περιέχουν βανάδιο.  
(γ) ζεόλιθοι με ιοντοαλλακτική ικανότητα, π.χ.  $\text{Cu-ZSM-5}$ .

Τα τυπικά χαρακτηριστικά μιας διαδικασίας SCR συμπεριλαμβανομένης της αποτελεσματικότητας της μείωσης των εκπομπών  $\text{NO}_x$  μπορεί να φτάσει το 85% και η μετατροπή του  $\text{SO}_2$  μεταξύ 1% και 2%<sup>25</sup>.

Οι καταλυτικές μέθοδοι είναι ίσως οι πλέον χρησιμοποιούμενες και επαρκείς, διότι μετατρέπουν το  $\text{NO}_x$  σε άζωτο, το οποίο αντιπροσωπεύει μια πραγματική λύση στο πρόβλημα της ρύπανσης.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν ακόμα πολλά προβλήματα να ξεπεραστούν. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων της  $\text{NH}_3$  ως αναγωγικού παράγοντα είναι η υψηλή εκλεκτικότητα προς την αντίδραση με το  $\text{NO}$  παρουσία  $\text{O}_2$  και το προαγωγικό αποτέλεσμα του οξυγόνου επί του ρυθμού της αντίδρασης των  $\text{NO-NH}_3$ . Συνήθως, κατά τη διάρκεια μιας εμπορικής μεθόδου SCR ο στοιχειομετρικός έλεγχος της αμμωνίας πρέπει να είναι συνεχής για την αποφυγή εκπομπών αμμωνίας που δεν αντέδρασε. Θα είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν νέοι καταλύτες που λειτουργούν με χαμηλή ή υψηλή θερμοκρασία και θα ήταν επιθυμητό να αντικατασταθεί η αμμωνία από ένα άλλο αναγωγικό λόγω των κινδύνων της αποθήκευσης, διαρροής και μεταφοράς της υγρής αμμωνίας.

#### 1.3.4 $\text{NO}_x$ και περοβσκίτες

Σε μία προσπάθεια αντικατάστασης της αμμωνίας διερευνήθηκαν διάφοροι τρόποι για την επίτευξη της SCR όπως χρήση μεταλλικών οξειδίων, σπινελίων, ζεολίθων, ανθρακούχων υλικών, ετεροπολυοξέων, κράματα και περοβσκίτες.

Η ροφητική αφαίρεση  $\text{NO}_x$  χρησιμοποιεί τη προσρόφηση, την απορρόφηση, και / ή αντιδράσεις στερεού-αερίου. Διάφοροι τύποι υλικών αναφέρονται στη ρόφηση των οξειδίων του αζώτου: μερικοί μπορούν να απορροφήσουν  $\text{NO}$  ή  $\text{NO}_2$  μόνο, αλλά και άλλοι, μπορούν να απορροφήσουν και τα δύο.

Εξαιρετική σταθερότητα στη δομή τους και την καταλυτική τους αποτελεσματικότητα δίνουν οι περοβσκίτες.

Οι ιδανικοί κρύσταλλοι περοβσκίτη χαρακτηρίζονται από συμπαγή κυβική δομή ccr σειρά ανιόντων οξυγόνου και μεγάλα κατιόντα A σε δωδεκαεδρική θέση. Το μικρότερο κατιόν B (κυρίως μέταλλο μετάπτωσης) καταλαμβάνει αυτές τις οκταεδρικές τρύπες σχηματίζονται αποκλειστικά από τα ιόντα του οξυγόνου. Τα πλεονεκτήματα περοβσκιτών είναι:

1. Η ικανότητά τους για τη σταθεροποίηση ιόντων μετάλλων μετάπτωσης σε διαφορετική κατάσταση σθένους,
2. Η μεταβλητή στοιχειομετρία σε οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες,
3. Η ισχυρή δέσμευση των ιόντων μετάλλων μετάπτωσης για το  $\text{NO}$  (και  $\text{CO}$ ) και
4. Η μεταβλητότητα του δομικού πλαισίου.

Γενικά ή, La, Sr, Ba, Cs, K, και / Na καταλαμβάνουν την θέση A στους περοβσκίτες<sup>26</sup>. Στις διαθέσιμες εκθέσεις η ρόφηση του  $\text{NO}$  πιο συχνά γίνεται με Ba και La. Συστηματικές μελέτες περοβσκιτών για την προσρόφηση του  $\text{NO}$  βασίζεται κατά κύριο λόγο σε μια παραλλαγή του

κατιόντος Β. Το είδος του κατιόντος Α θεωρείται ως ένα δευτερεύον στοιχείο, με επιρροή στην σταθεροποίηση και το σθένος του μετάλλου μεταπτώσεως Β. Οι Tascon et al.<sup>27</sup> δημοσίευσαν μια συστηματική ποσοτική μελέτη της ρόφησης του NO σε περοβσκίτες LaMO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Η προσρόφηση του NO σε θερμοκρασία δωματίου ήταν μέγιστη για LaMnO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub>. Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων NO σε μονοστρωματική κάλυψη σε οξειδία του LaMO<sub>3</sub> δεν ήταν ίσος με τον εκτιμώμενο αριθμό των ιόντων των μετάλλων μετάβασης που εκτέθηκαν στις επιφάνειες του οξειδίου. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται έναν ειδικό μηχανισμό προσρόφησης για αυτό το είδος των ενώσεων.

Οι Hodjati et al.<sup>28,29</sup> παρασκεύασαν περοβσκίτες με A = Ba, Sr, Ca και B = Sn, Zr, Ti και μέσω της μεθόδου sol-gel. Για τα υλικά αυτά, η ποσότητα του NO<sub>x</sub> που παγιδεύεται είναι πάντα ίση με το ποσό του NO<sub>x</sub> εκροφάται κατά τη θέρμανση.

Μια διαδικασία επιφάνειας μόνο δεν μπορεί να εξηγήσει τη μεγάλη ποσότητα νιτρικών αλάτων που σχηματίζονται στους 298 K. Η παρουσία του όγκου των νιτρικών αποκαλύφθηκε από XRD (την παρουσία των BaSnO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> επιβεβαιώνει εξίσου την απουσία των ανθρακικών αλάτων του βαρίου). Το γεγονός ότι το Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> εμφανίζεται συνεπάγεται ότι ένα κλάσμα της αρχικής δομής του BaSnO<sub>3</sub> μετατρέπεται σε αυτή την ένωση. Αυτό απαιτεί τουλάχιστον μερικό άνοιγμα της δομής κατά τη φάση της απορρόφησης, ενώ η δομή περοβσκίτη αναδιαμορφώνεται κατά την εκρόφηση. Αυτό οδηγεί στο να προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός απορρόφησης / εκρόφησης:

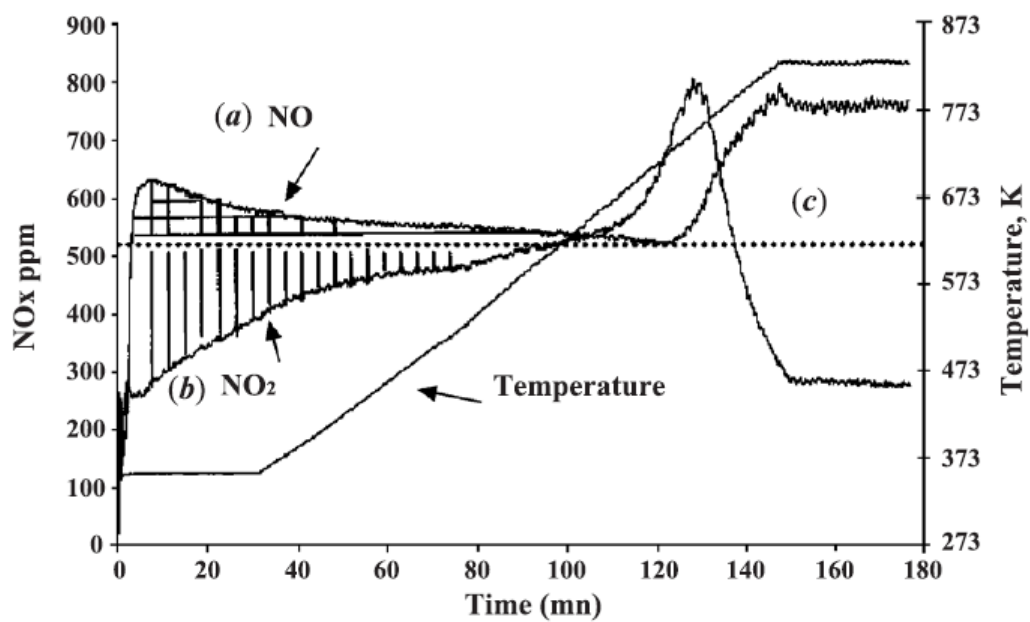
Φάση απορρόφησης :



Φάση εκρόφησης :



Η διακύμανση του NO, NO<sub>2</sub>, και NO<sub>x</sub> επί του BaSnO<sub>3</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνεται στο ακόλουθο σχήμα<sup>30</sup>. Σε ένα πρώτο στάδιο, ο σχηματισμός του NO κατά τη φάση της απορρόφησης και ο σχηματισμός του O<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της εκρόφησης έχουν ανιχνευτεί. Αυτό εξηγεί τη διαδικασία για το άνοιγμα της δομής του περοβσκίτη, τη θερμική ανασύσταση της, και τη συνέχιση της διαδικασίας απορρόφησης-εκρόφησης σε αρκετούς κύκλους. Η θερμοδυναμική δράση είναι εμφανής από την αύξηση της συγκέντρωσης του NO σε σχέση με την θερμοκρασία (> 723 K) σε βάρος της συγκέντρωσης NO<sub>2</sub><sup>31</sup>.



Εικόνα 6. Διακύμανση του  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , και  $\text{NO}_x$  επί του  $\text{BaSnO}_3$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

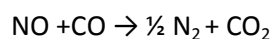


## 2 Πειραματικό

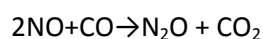
### 2.1 Αντικείμενο πειραμάτων

Για τη διεκπεραίωση αυτής της διπλωματικής, μελετήθηκε η αντίδραση μεταξύ των NO και CO και η εξέλιξή της κατά την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσία περοβσκίτη.

Σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου από 320°C και άνω) λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση :



Ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες(περίπου από 320°C και κάτω), έχουμε διαφορετικά προϊόντα:



Ο στόχος είναι να παρακολουθήσουμε την μεταβολή των βαθμών μετατροπής ανάλογα με το ποσοστό του Mn στις ενώσεις μας.

Ενώ η συγκεκριμένη αντίδραση έχει μελετηθεί αρκετά λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και η χρήση περοβσκιτών στη θέση του καταλύτη είναι κάτι σύνηθες<sup>32,33,34,35,36</sup>, δεν έχουν εξερευνηθεί όλα τα μονοπάτια προς αυτή την κατεύθυνση. Μέχρι στιγμής τα πειράματα περιλαμβάνουν την πιο απλή δομή του περοβσκίτη,  $\text{ABO}_3$ <sup>37,38,39,40</sup>, μερική υποκατάσταση στη θέση A<sup>6,41</sup>, μερική υποκατάσταση στη θέση B<sup>6,42</sup> και απορρόφηση  $\text{NO}_x$ <sup>43</sup> όταν υπάρχει διπλή υποκατάσταση. Εμείς θα επιχειρήσουμε την επίτευξη του συγκεκριμένου στόχου αξιοποιώντας την επιλεκτική δέσμευση του οξυγόνου από τους διπλά υποκατεστημένους περοβσκίτες.

## 2.2 Σύνθεση Περοβσκιτών (Amorphous Citrate Route)

Η σύνθεση των υλικών γίνεται με τη μέθοδο των άμορφων κιτρικών συμπλόκων. Το κάθε ένα αντιδραστήριο που απαιτείται για την δημιουργία της ένωσης, διαλύεται σε ξεχωριστή κωνική φιάλη – τα  $La_2O_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$ , και  $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$  διαλύονται σε  $HNO_3$  65%, ενώ τα  $C_6H_5FeO_7 \cdot 5H_2O$  και  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  διαλύονται σε νερό.



Εικόνα 6. Διάλυμα  $C_6H_5FeO_7 \cdot 5H_2O$  σε νερό.

Έπειτα ακολουθεί ανάμιξη των αντιδραστηρίων στην κωνική φιάλη του κιτρικού οξέως και ελαφρά θέρμανσή του για την πλήρη διαλυτοποίηση των αντιδραστηρίων.

Ύστερα το διάλυμα εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως και θερμαίνεται για όση ώρα χρειάζεται έως ότου μείνει μόνο σκόνη.



Εικόνα 7. Το διάλυμα αμέσως μετά την μεταφορά του στο ποτήρι ζέσεως.



Εικόνα 8. Η παραγόμενη σκόνη.

Η παραγόμενη σκόνη περιέχει οργανικά και τυχόν υπολείμματα νιτρικών αλάτων και είναι άμορφη, γι' αυτό και γίνεται πύρωσή της σε περιβάλλον αέρα στους  $1100^{\circ}\text{C}$  για 10 ώρες, έτσι ώστε να σχηματιστεί το τελικό οξείδιο σε καθαρή μορφή και να κρυσταλλωθεί στη δομή του περοβσκίτη. Ωστόσο, πριν την πύρωση η σκόνη παραμένει για 1 ώρα στους  $120^{\circ}\text{C}$ , έτσι ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Εν συνεχεία, η παραχθείσα σκόνη αλέθεται εντός ακετόνης για 48 ώρες, με σκοπό να γίνει πολύ λεπτόκοκκο το υλικό μας. Έπειτα, ακολουθεί πυροσυσσωμάτωση στους  $1300^{\circ}\text{C}$ , διάρκειας 12 ωρών, για να αποκτήσει αρκετά υψηλή πυκνότητα και χαμηλό πορώδες.

Ακολουθεί χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων Χ, για διαπίστωση του κρυσταλλικού συστήματος στο οποίο κρυσταλλώθηκε ο παραγόμενος περοβσκίτης και για τον υπολογισμό της θεωρητικής πυκνότητας του υλικού.

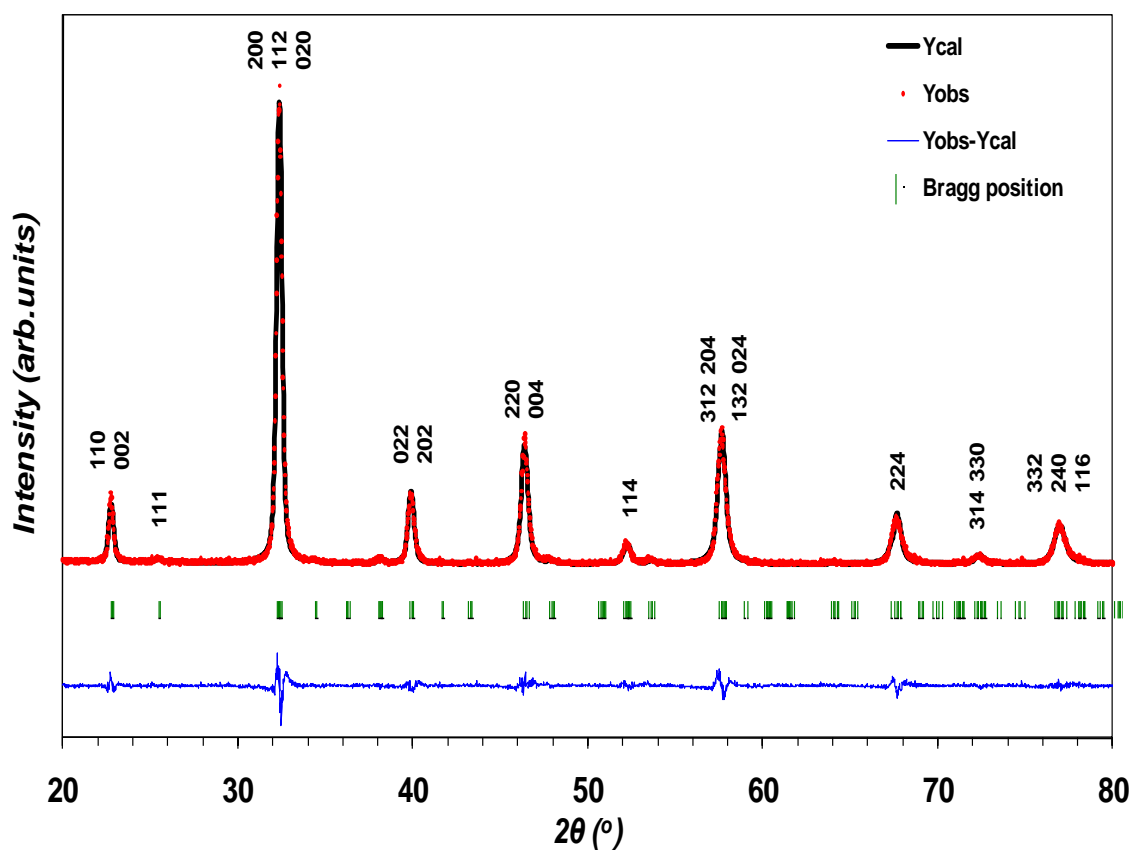
## 2.3 Χαρακτηρισμός Περοβσκιτών

Αρχικά μέσω του τύπου (1-1) υπολογίζουμε τον παράγοντα Goldsmith για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο πείραμα :

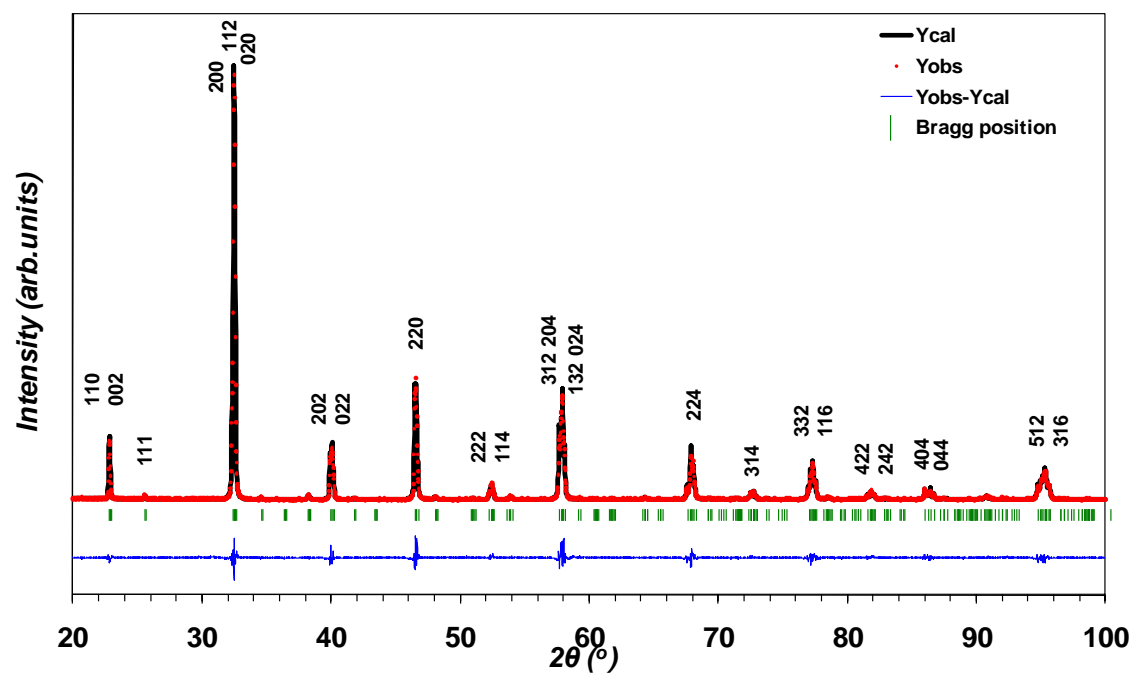
Πίνακας 2. Παράγοντες Goldsmith για τα παραγόμενα υλικά.

Τύπος περοβσκίτη	Παράγοντας Goldsmith
LSM82	0,902
LSMF8282	0,897
LSMF8255	0,889
LSMF8228	0,882
LSF82	0,877

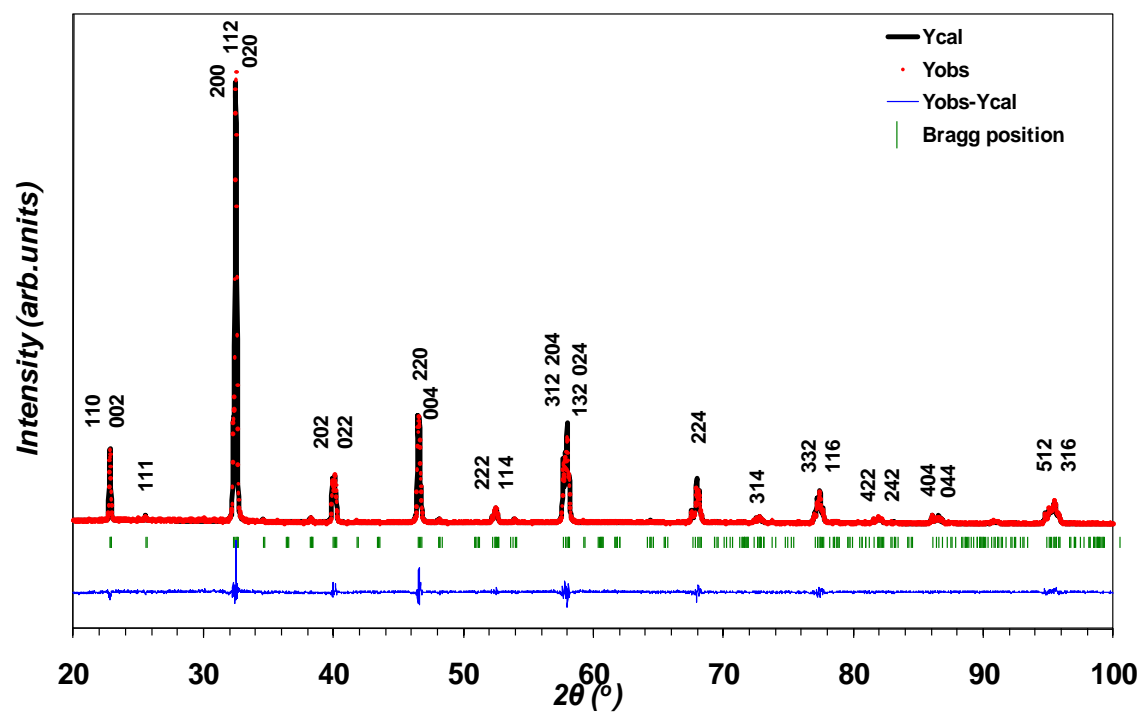
Μετά την παρασκευή των περοβσκιτών, έγινε χαρακτηρισμός τους μέσω XRD και της μεθόδου Rietveld, όπου ανακτηθήκαν τα ακόλουθα διαγράμματα :



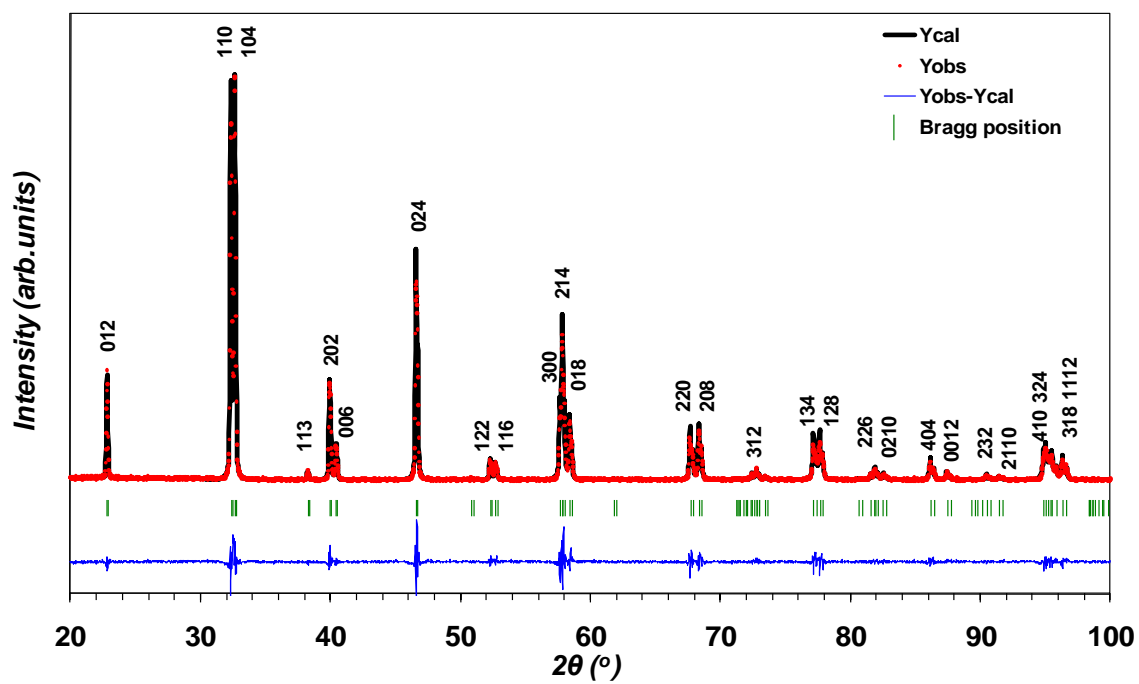
Εικόνα 9.XRD του LSM82.



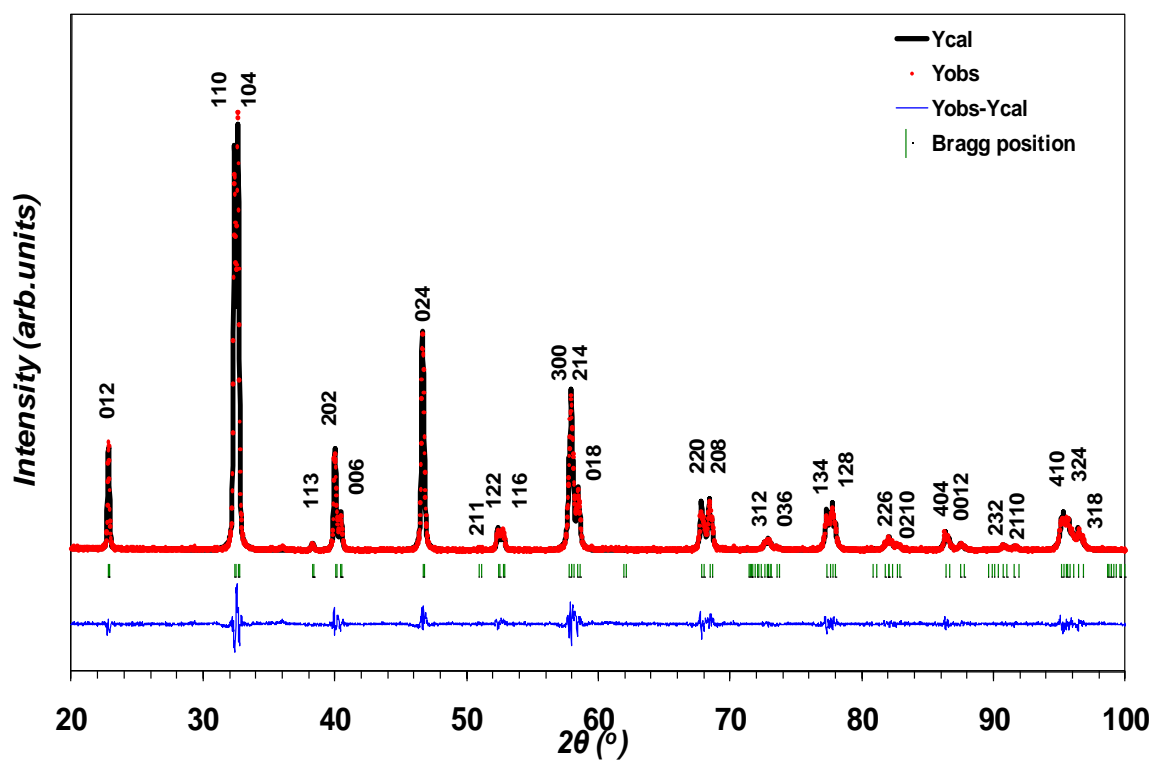
Εικόνα 10. XRD του LSMF8282.



Εικόνα 11. XRD του LSMF8255.

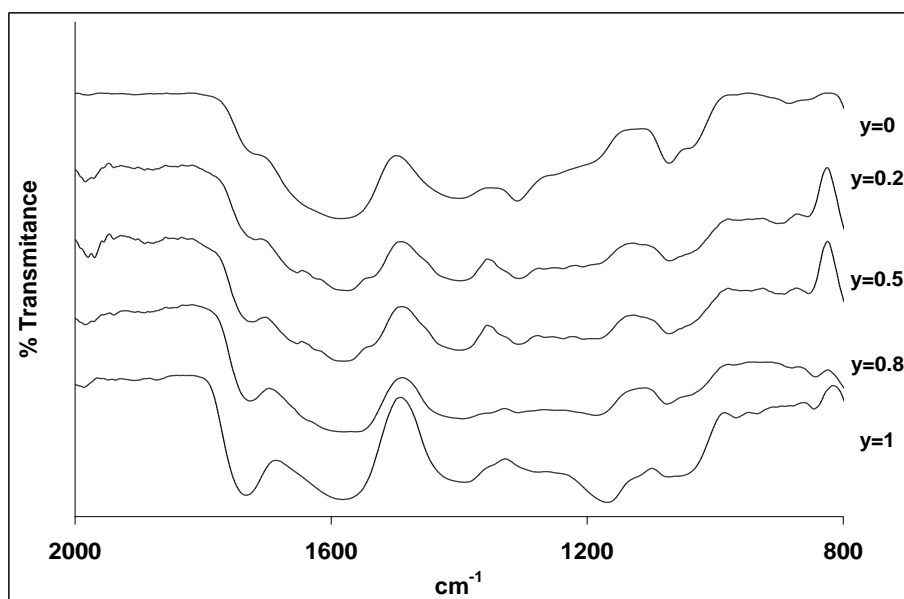


Εικόνα 12. XRD του LSMF8228.



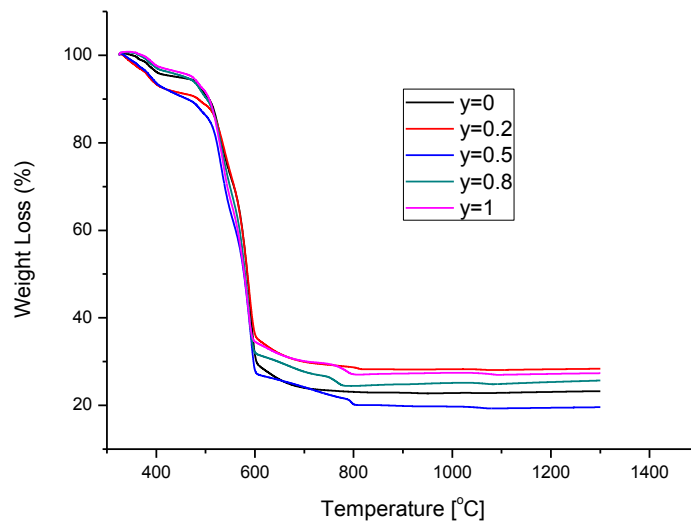
Εικόνα 13. XRD του LSF82.

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TG) και η ανάλυση με φασματοόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier (FTIR) μας παρείχαν σημαντικές πληροφορίες του μηχανισμού της σύνθεσης των καταλυτών:



Εικόνα 14. FTIR για τις ενώσεις  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ .

Η φασματομετρική ανάλυση επιβεβαιώνει τα μονο- και δι-μεταλλικά σύμπλοκα του κιτρικού οξέως στο 1640-1520  $\text{cm}^{-1}$  λόγω των δύο στοιχείων μετάπτωσης του Mn και Fe.

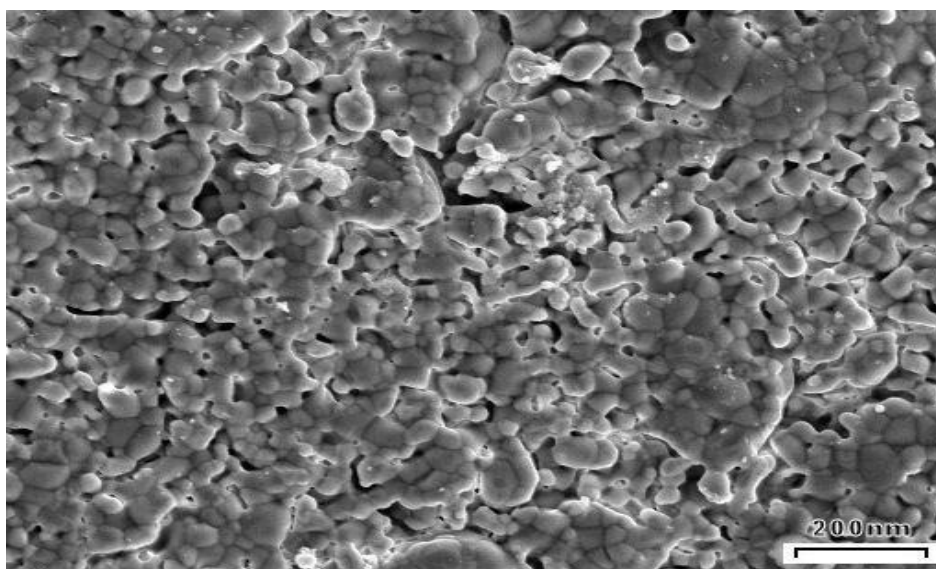


**Εικόνα 15.** TGA για τις ενώσεις  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Σε όλες τις ενώσεις, η απώλεια βάρους στους 250 και περίπου τους 400°C αποδίδεται στα δύο στάδια διαχωρισμού του πολυμερικού δικτύου, ενώ η απώλεια βάρους στους 700°C αποδίδεται στην απώλεια των ανθρακικών αλάτων.

Με υπολογισμό του παράγοντα Goldsmith, παρατηρούμε ότι στις ενώσεις με γενικό τύπο  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  για  $y \leq 0,5$  έχουμε περοβσκίτη με ορθορομβικό πλέγμα. Όμως για  $y > 0,5$ , ο περοβσκίτης αποκτά ρομβοεδρική παραμόρφωση.

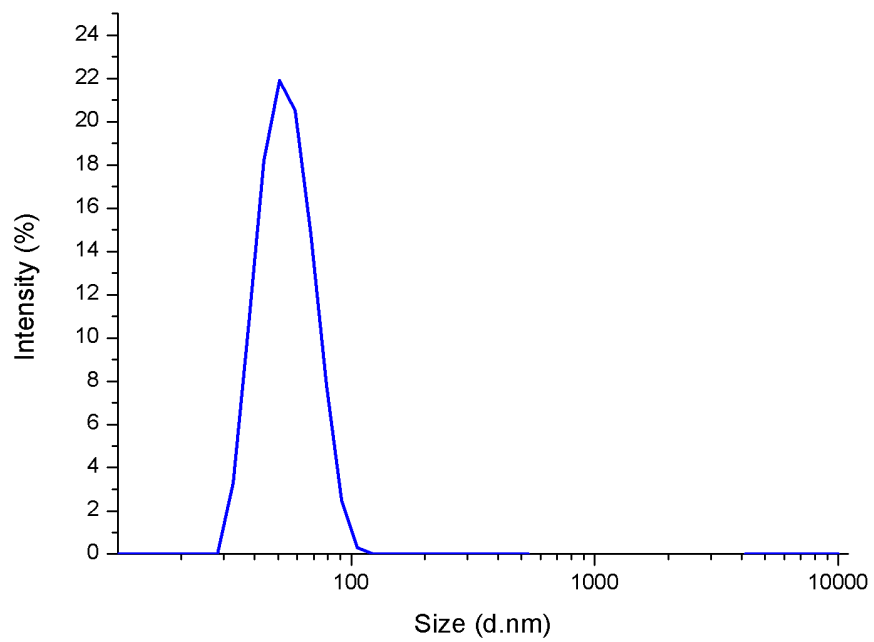
Τα υλικά μας παρατηρηθήκαν μέσα από SEM όπου αναγνωρίσαμε μία τυπική εικόνα μεγέθους τους είναι τις τάξεως των nm :



**Εικόνα 16.** SEM για το  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$



Με μετρήσεις particle size analysis πιστοποιήθηκε το μέγεθος των κόκκων των σκονών. Μέσο μέγεθος σωματιδίων είναι τα 50nm, όπως φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα, κάτι που επιβεβαιώνει αυτό που είδαμε στο SEM :



Εικόνα 17. Μέσο μέγεθος σωματιδίων.

Τα παραγόμενα υλικά έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες :

**Πίνακας 3.Ιδιότητες υλικών σε σχέση με την υποκατάσταση του Mn από Fe.**

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$y=1$	$y=0.8$	$y=0.5$	$y=0.2$	$y=0$
Πυκνότητα ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	5.99	5.96	6.00	6.02	6.01
$S_p$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	20.03	20.13	20	19.93	19.96
Κρυσταλλικό Σύστημα	Orthorhombic			Rhombohedral	
Ομάδα χώρου	Pbnm (N° 62)			R3c (N° 167)	
Z	4	4	4	6	6
a (Å)	5.56	5.54	5.54	5.53	5.51
b (Å)	5.53	5.51	5.50	5.53	5.51965
c (Å)	7.82	7.80	7.79	13.37	13.3642
V/Z(Å <sup>3</sup> )	60.25	59.66	59.43	59.14	58.769

Τα αποτελέσματα από τον Πίνακα 3, δείχνουν ότι οι διαρθρωτικές διαστάσεις και ο μοριακός όγκος της σειράς  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$  σταδιακά μειώνεται με την αύξηση του Mn. Η ιοντική ακτίνα του  $\text{Mn}^{4+}$  είναι 0,53Å και του  $\text{Fe}^{4+}$  είναι 0.585Å, ενώ οι ακτίνες ιόντων των τρισθενών (σε κατάσταση υψηλού spin λόγω της υψηλής θερμοκρασίας) είναι ίδιες (0,645Å). Έτσι η ηλεκτραρνητικότητα επιτυγχάνεται με  $\text{Mn}^{4+}$  υποδεικνύοντας ότι το Mn οξειδώνεται πιο εύκολα από το Fe. Το γεγονός αυτό είναι σύμφωνο με τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα από μελέτες του Mössbauer<sup>44</sup>, όπου η ύπαρξη ζευγών  $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$  και όχι  $\text{Fe}^{5+}$  επαληθεύεται σε ενώσεις τύπου  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ .

Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από τον τύπο :

$$d = \frac{6000}{A_{BET} * \rho}$$

## 2.4 Περιγραφή Διάταξης

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρειαζόμαστε :

- 2 φιάλες He,
- 1 φιάλη  $O_2$ ,
- 1 φιάλη περιεκτικότητας 2,5% σε NO,
- 1 φιάλη περιεκτικότητας 2,8% σε CO,
- Πάνελ ελέγχου ηλεκτρονικών ρυθμιστών ροής,
- Μία δεκάπορτη βαλβίδα
- Ένα σωλήνα χαλαζία,
- Έναν κυλινδρικό κάθετο φούρνο,
- Ένα θερμοστοιχείο,
- Έναν χρωματογράφο με ειδική διάταξη στηλών Molecular Sieve 5A και Haysep Q και
- Έναν υπολογιστή με τα κατάλληλα προγράμματα για τη διαχείριση των ηλεκτρονικών μαζικών ρυθμιστών ροής και του χρωματογράφου.



Εικόνα 18. Ηλεκτρονικοί ρυθμιστές ροής αερίων και μίξη.

Προσέχουμε όλα τα υλικά μας να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα προς αποφυγή οξείδωσης από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης.

Η μία φιάλη He συνδέεται κατ' ευθείαν με τον χρωματογράφο και χρησιμοποιείται ως το φέρον αέριο. Στην έξοδο της δεύτερης φιάλης He μία σταυροειδής κατασκευή, η οποία μας επιτρέπει να έχουμε παραπάνω από μία χρήσεις για τη συγκεκριμένη φιάλη. Εμείς χρησιμοποιούμε μόνο τις 2 από τις, πλέον, τρεις εξόδους. Η πρώτη έξοδος συνδέεται, μέσω πλαστικού εύκαμπτου σωλήνα και σύνδεσης με ταχυσυνδέσμους (Quick Connector), στην ένωση 1 της βαλβίδας, που αντιστοιχεί στο φέρον αέριο. Η δεύτερη έξοδος όπως και οι εξοδοί

από τις φιάλες των O<sub>2</sub>, CO και NO, συνδέονται στους ρυθμιστές με αριθμούς 1,3,4 και 5 αντιστοίχως.

Από την σύνθεση των ρυθμιστών, εξέρχεται πλαστικός εύκαμπτος σωλήνας, ο οποίος συνδέεται στην ένωση 8 της βαλβίδας με ταχυσυνδέσμους, που αντιστοιχεί στα αντιδρώντα.

Στην θέση 9 της βαλβίδας είναι συνδεδεμένη η έξοδος των αντιδρώντων από το πάνελ μίξης αερίων, που κατευθύνεται προς το σωλήνα χαλαζία, ο οποίος βρίσκεται μέσα στον φούρνο και περιέχει κλίνη με την υπολογισμένη ποσότητα καταλύτη (περοβσκίτη, στη περίπτωση μας).

Η έξοδος του σωλήνα χαλαζία είναι συνδεδεμένη, μέσω συνδέσμων υψηλού κενού (Ultra Torr), με μεταλλικό σωλήνα των 6mm, ο οποίος συνδέεται, μέσω Swagelock, με μεταλλικό σωλήνα των 3mm και καταλήγει στην θέση 4 της βαλβίδας.

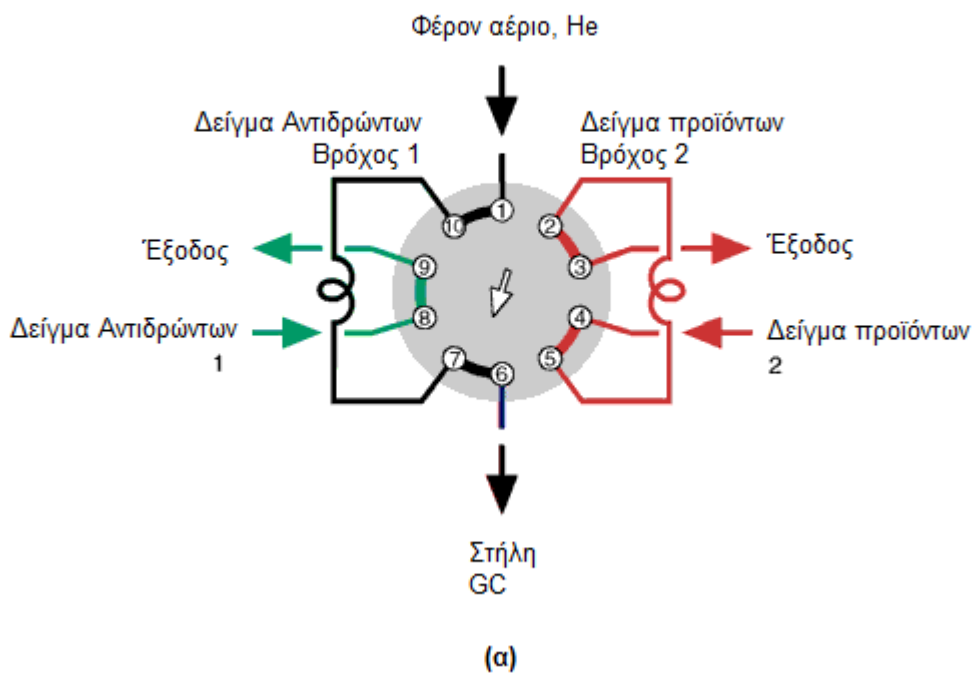
Η θέση 3 της βαλβίδας είναι συνδεδεμένη με τον απαγωγό, έτσι ώστε να κατευθύνονται προς τα εκεί όσα προϊόντα δεν εισέρχονται στον χρωματογράφο.

Στις θέσεις 2 και 5 είναι συνδεδεμένη το loop των προϊόντων και στις θέσεις 7 και 10 είναι συνδεδεμένη το loop των αντιδρώντων.

Στην θέση 6 είναι συνδεδεμένος μεταλλικός σωλήνας των 3mm, ο οποίος περνάει από μία βάνα on-off (για λόγους ασφαλείας) και καταλήγει στον χρωματογράφο.

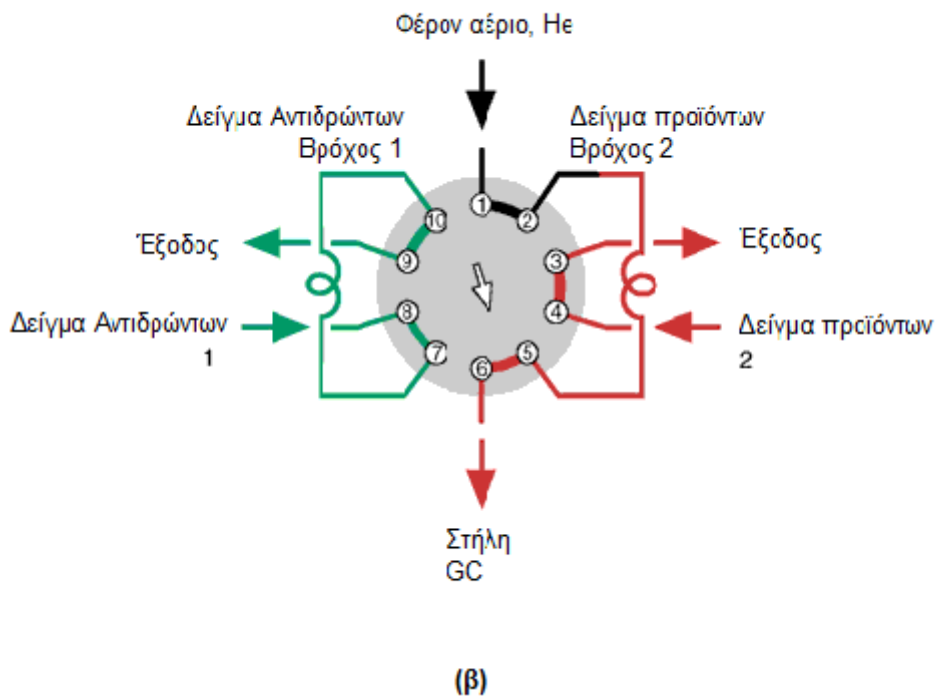
Ανάλογα με την θέση στην οποία έχουμε τη λαβή της βαλβίδας στέλνουμε το αντίστοιχο δείγμα στον χρωματογράφο. Δηλαδή, στη θέση A το He παρασέρνει το δείγμα αντιδρώντων προς τον χρωματογράφο, ενώ στη θέση B το He παρασέρνει το δείγμα των προϊόντων στον χρωματογράφο. Σε όποια θέση και να έχουμε την βαλβίδα, το ένα loop αδειάζει και το άλλο γεμίζει.

## ΘΕΣΗ Α



Εικόνα 19. Θέση Α της δεκάπορτης βαλβίδας.

## ΘΕΣΗ Β



Εικόνα 20. Θέση Β της δεκάπορτης βαλβίδας.



Εικόνα 21. Η δεκάπορτη βαλβίδα συνδεδεμένη.



Εικόνα 22. Η δεκάπορτη βαλβίδα συνδεδεμένη με τον σωλήνα χαλαζία.

Επίσης εντός του σωλήνα χαλαζία είναι τοποθετημένο ένα θερμοστοιχείο K-type για να ελέγχουμε την θερμοκρασία της κλίνης.

## 2.5 Λειτουργία Διάταξης

Η διάταξη της ετερογενούς κατάλυσης έχει στόχο την παρακολούθηση αντίδρασης αερίων παρουσία στερεού καταλύτη σε διάφορες θερμοκρασίες.

- Για ωριαία χωρική ταχύτητα αερίου (gas hourly space velocity = όγκος του αερίου ανά ώρα/ όγκος του καταλύτη, ghsv)= $60000\text{h}^{-1}$ , με ροή αερίων 78ml/min και με δεδομένο ότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες έχουν πυκνότητα περίπου 6,02 gr/ml θα χρειαστούμε 0,4705 gr καταλύτη.
- Απομακρύνεται το Ultra Torr από το πάνω μέρος του σωλήνα χαλαζία, τοποθετείται η κλίνη πορώδους πυριτίδας και πάνω σε αυτή μπαίνει με προσοχή η σκόνη.
- Ανοίγει ο φούρνος και επιλέγεται το εξής πρόγραμμα το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί:

**Πίνακας 4. Πρόγραμμα φούρνου για ενεργοποίηση του καταλύτη.**

P1	Αρχική Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Μετάβασης (min)	Τελική Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αναμονής (min)
A	25	115	600	60
	600	60	25	

- Μπαίνει η διάταξη μίξης αερίων στην πρίζα και πρέπει όλα τα λαμπάκια να έχουν γίνει πράσινα. Ανοίγουν οι φιάλες των αερίων σε πίεση τουλάχιστον 2 bar.
- Στις συνδέσεις της διάταξης μίξης που έχουν μπει αέρια, ανοίγουν οι βάνες. Ρυθμίζεται η πίεση να είναι τουλάχιστον 2 bar, πριν από τους διαχειριστές ροής.
- Προσοχή, πάντα στην σύνδεση 1 να είναι το He και από τις βάνες 1 και 2 να είναι ανοιχτή μόνο αυτή που είναι συνδεδεμένη με την διάταξη (βλ. εικόνα 18).
- Ανοίγει ο υπολογιστής και το πρόγραμμα για τη Μίξη Αερίων και ρυθμίζεται ροή 98ml/min He στον ρυθμιστή 1 και 2ml/min O<sub>2</sub> στον ρυθμιστή 3.
- Με συνεχή ροή O<sub>2</sub> όσο τρέχει το πρόγραμμα P1, ενεργοποιείται ο καταλύτης.
- Ανοίγει ο χρωματογράφος και επιλέγεται το πρόγραμμα CatalysisA.
- Κλείνει η ροή του ρυθμιστή 3, ρυθμίζεται ροή 31ml/min NO στον ρυθμιστή 5, 28ml/min CO στον ρυθμιστή 4 και 19ml/min He στον ρυθμιστή 1, για να υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των αντιδρώντων.
- Όταν ετοιμαστεί ο χρωματογράφος, δηλαδή η θερμοκρασία του εσωτερικού του φούρνου να είναι 120°C, και ενώ ο φούρνος βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, ξεκινάει η ροή των αερίων και επιλέγεται το πρόγραμμα P2 για τη λειτουργία του φούρνου.

**Πίνακας 5. Πρόγραμμα φούρνου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.**

P2	Αρχική Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Μετάβασης (min)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αναμονής (min)
A	0	10	20	40
	20	20	100	40



B	100	20	200	40
	200	20	300	40
C	300	20	400	40
	400	20	500	40
D	500	20	550	40
	550	20	600	40
E	600	20	650	40
	650	240	20	

- Περνάει ένα δείγμα αντιδρώντων από τον χρωματογράφο και αφήνεται το loop των προϊόντων να γεμίσει (θέση A της δεκάπορτης βαλβίδας). Γυρνάει η βαλβίδα και στέλνεται δείγμα προϊόντων στον χρωματογράφο προς ανάλυση, ενώ γεμίζει το loop των αντιδρώντων (θέση B της δεκάπορτης).
- Τρέχει το πρόγραμμα του φούρνου για να αρχίσει να αυξάνει θερμοκρασία. Όταν φτάσει τους 100°C, και μετά από αναμονή 30 λεπτών να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία, λαμβάνεται μέτρηση για τα προϊόντα.
- Έχει ρυθμιστεί το πρόγραμμα ανά 40 λεπτά να ανεβαίνει ανά 100°C, οπότε και επαναλαμβάνεται η διαδικασία.
- Από τους 500°C και άνω, η διαδικασία επαναλαμβάνεται ανά 50°C.

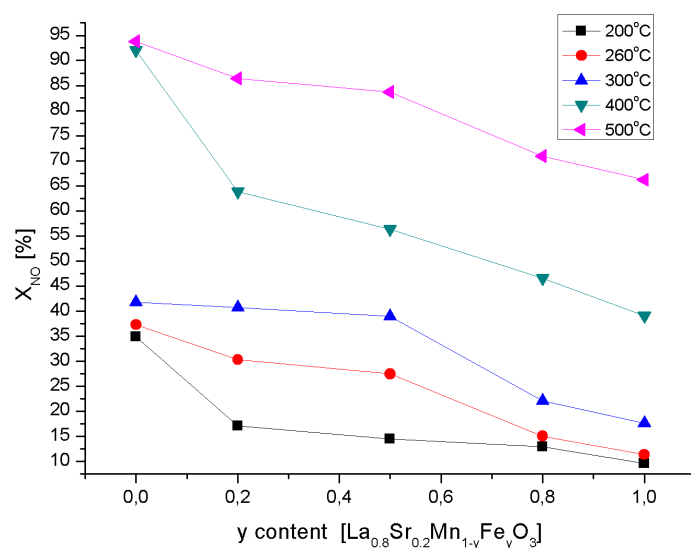
## 2.6 Αποτελέσματα πειραμάτων

Στον Πίνακα 6, τα αποτελέσματα απεικονίζουν μια καλύτερη καταλυτική απόδοση των δύο ενώσεων  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) σε σύγκριση με άλλους ερευνητές<sup>43,44,45</sup> οι οποίοι, με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής, αναφέροντας την καταλυτική δραστηριότητα να ενεργοποιείται στους 260°C :

Πίνακας 6. Συντελεστές μετατροπής του NO σε σχέση με το ποσοστό του Mn.

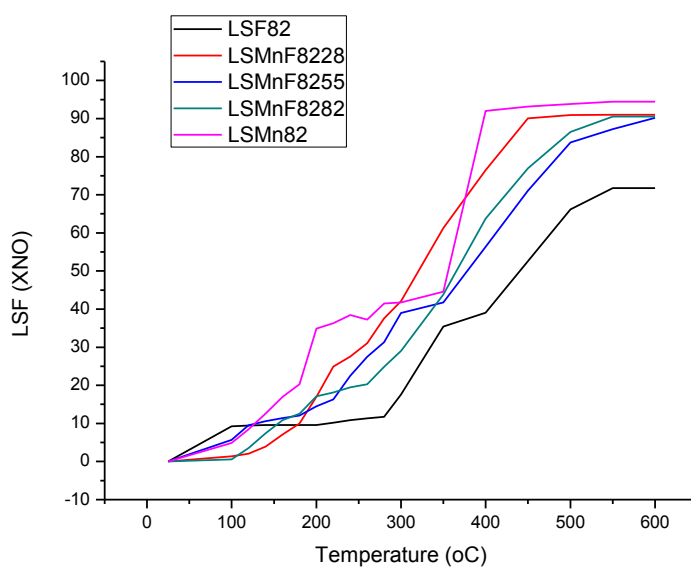
Compound	T	XNO Conversion factor	CO <sub>2</sub> yield
	(°C)	(%)	(%)
<b>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub></b>			
	260°	11.35	19.51
	300°	17.56	60.92
	400°	39.04	80.91
	500°	66.18	89.90
<b>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub></b>			
	260°	15.01	65.20
	300°	22.10	88.51
	400°	46.48	92.02
	500°	70.95	93.00
<b>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>			
	260°	27.46	17.48
	300°	38.96	42.65
	400°	56.32	92.32
	500°	83.73	92.95
<b>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>			
	260°	30.29	7.17
	300°	40.70	15.08
	400°	63.77	61.08
	500°	86.46	93.05
<b>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub></b>			
	260°	37.26	35.76
	300°	41.76	59.51
	400°	91.99	74.16
	500°	93.84	82.54

Η συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού υποκατάστασης και τον συντελεστή μετατροπής του NO, είναι εμφανής στο παρακάτω διάγραμμα :



Εικόνα 23.Μετατροπή του NO σε σχέση με την υποκατάσταση του Mn από Fe, σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

Συνολικά, σε σχέση με τη θερμοκρασία, παίρνουμε το παρακάτω διάγραμμα :



Εικόνα 24.Μετατροπή του NO σε σχέση με την θερμοκρασία, υπό συγκεκριμένα υλικά.

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 6 και της εικόνας 23 αναφέρουν ότι ενώσεις πλούσιες σε Mn ( $\gamma < 0,5$ ) ενισχύουν την στοιχειομετρική πορεία αντίδρασης μεταξύ των NO-CO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ό, τι αναφέρεται στη βιβλιογραφία<sup>23,36,45</sup> ενώ πλούσιες σε Fe ενώσεις ( $\gamma >$

0.5) δείχνουν ελαφρώς καλύτερη καταλυτική δραστικότητα σε σχέση με παρόμοιες δομές<sup>33,35,36,37</sup>, που αποδίδεται κυρίως στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνειά τους.

### 3 Συμπεράσματα

Η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πειράματα ετερογενούς κατάλυσης. Τα περοβσκιτικά υλικά που παρασκευάζονται με αυτή τη τροποποιημένη νιτρική μέθοδο, παρέχουν υλικά μεγάλων ειδικών επιφανειών. Η επίδραση της υποκατάστασης του περοβσκιτικού πλέγματος του  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  με Mn οδηγεί σε υλικά με υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για τη μετατροπή των NO-CO κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ενώσεις πλούσιες σε Mn ( $\gamma < 0.5$ ) έχουν περισσότερο θετική επίδραση στην στοιχειομετρική πορεία της αντίδρασης μεταξύ των NO-CO σε σύγκριση με τις ενώσεις με  $\gamma > 0.5$ , οι οποίες την ενισχύουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, υλικά πλούσια σε Mn μας δίνουν βαθμό μετατροπής μέχρι και 37,26% στους 260°C, ενώ όσο μειώνεται το Mn και αυξάνεται το Fe ο βαθμός μετατροπής μειώνεται και φτάνει το 11,35%. Περαιτέρω μελέτες εκκρεμούν, προκειμένου να διερευνηθεί η κινητική της παραπάνω αντίδρασης.

## 4 Βιβλιογραφία

1. Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, «Matter..Res. 8υ11. 23», 1988, 51
2. Χρήστος Π. Φτίκος, «Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2005
3. M.A. Peña, J.L.G. Fierro, «Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides», Chem. Rev. 2001, 101, 1981–2017
4. G. Parravano, «Ferroelectric Transitions and Heterogeneous Catalysis», J. Chem. Phys. 1952, 20, 342–343
5. P.G. Dickens, M.S. Whittingham, «Recombination of oxygen atoms on oxide surfaces. Part 2.—Catalytic activities of the alkali metal tungsten bronzes», Trans. Faraday Soc. 1965, 61, 1226–1231
6. Sylvain Keav, Santhosh Kumar Matam, Davide Ferri and Anke Weidenkaff, «Structured Perovskite-Based Catalysts and Their Application as Three-Way Catalytic Converters – A Review», Catalysts, 2014, 4, 226-255
7. J. J. Berzelius, «lahresber. Chern.», 1836, 15, 237
8. S. Glasstone, «Textbook of Physical Chemistry», p. 1104, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1940
9. J.M. Smith, «Μηχανική Χημικών Διεργασιών» (3<sup>η</sup> Έκδοση), Εκδόσεις Τζιόλα, 2003
10. Octave Levenspiel, «Μηχανική Χημικών Διεργασιών» (3<sup>η</sup> Έκδοση), εκδόσεις Κωσταράκης, 2004
11. Joris W. Thybaut and Guy B. Marin, « Testing of Catalytic Properties», Encyclopedia of Life Support Systems
12. M. Boudart, «Ind. Chim. Be/g.», 1958, 23, 383
13. R. Wynkoop and R. H. Wilhelm, «Chem. Eng. Progr.», 1950, 46, 300
14. L. Langmuir, «L. Am. Chern. Soc.», 1916, 38, 221
15. H. S. Taylor, «J. Am. Chern. Soc.», 1931, 53, 578
16. L. Langmuir, «J. Am. Chern. Soc.», 1918, 40, 1361
17. Ramachandran B, Hermann RG, Choi S, Stenger HG, Lyman CE, Sale JW., «Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for NOx abatement from stationary emission sources», Catal. Today, 2000, 55, 281
18. Shriver DF, Atkins PW., «Inorganic chemistry», Third edition, Oxford Press, 1999

19. Bosch H, Janssen F., «Formation and control of nitrogen oxides», Catal Today, 1988, 2, 369
20. Perry RH, Green DW, Maloney JO, «Perry's chemical engineering handbook», Seventh edition, McGraw Hill, 1997
21. Armor JN., «NO<sub>x</sub>/hydrocarbon reactions over gallium loaded zeolites: a review», Catal Today, 1996, 31, 191
22. Cohen RC, Murphy JG., «Photochemistry of NO<sub>2</sub> in Earth's stratosphere : constraints from observations», Chem Rev ASAP, 2003, 103, 4985, 98
23. Vestreng V, Stobren E., "Analysis of the UNECE/EMEP Emission Data.MSC-W Status Report 2000", Norwegian Meteorological Institute, Blindern, Oslo, 2000
24. Garin F., «Mechanism of NO<sub>x</sub> decomposition», Appl. Catal., A Gen 2001, 222, 183– 219
25. Lyon RK, Cole JA, Kramlich JC, Chen SL., «The selective reduction of SO<sub>3</sub> to SO<sub>2</sub> and the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> by methanol», Combust Flame, 1990, 81, 30, 9
26. Orsenigo RC, Beretta A, Forzatti P, Svachula J, Tronconi E, Bregani F, et al., «Theoretical and experimental study of the interaction between NO<sub>x</sub> reduction and SO<sub>2</sub> oxidation over DeNO<sub>x</sub>-SCR catalysts», Catal. Today, 1996, 27, 15 – 21
27. Viswanathan B., «CO oxidation and NO reduction on Perovskite oxides», Catal. Rev., Sci. Eng., 1992, 34, 337, 54
28. Tascon JMD, Tejuca LG, Roschester CH., «Surface interactions of NO and CO with LaMO<sub>3</sub> oxides», J. Catal., 1985, 95, 558, 66
29. Hodjati S, Petit C, Pitchon V, Kiennemann A., «Absorption/desorption of NO<sub>x</sub> process on perovskites, Nature and stability of the species formed on BaSnO<sub>3</sub>», Appl. Catal., B Environ 2000a, 27, 117, 26
30. Hodjati S, Petit C, Pitchon V, Kiennemann A., «The mechanism of the selective NO<sub>x</sub> adsorption on 12-tungstophosphoric acid hexa-hydrate», Stud. Surf. Sci. Catal., 2000b, 130, 1265, 70
31. Kiennemann A, Petit C, Roger AC, Pitchon V., «Perovskites: a versatile material in heterogeneous catalysis», Curr. Top Catal., 2002, 3, 147, 60
32. M.A. Gomez-Garcia, V. Pitchon, A. Kiennemann, «Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO<sub>x</sub> abatement by using sorbing catalytic materials», Environment International, 2005, 31, 445– 467
33. Ladavos, A. and P.J., Pomonis, Catalysis Today, 1993, 17, 181-188
34. Giannakas, A.E. et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49, 147-158

35. Stathopoulos V.N. et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93,1-11
36. Zhang, R., et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 258, 22-34
37. Olympiou, G.G. and A.M. Efstathiou, Chemical Eng. Journal, 2011, 170, 424-432
38. Zhang, R., et al., Journal of Molecular Catalysis B: Environmental, 2014, 146, 94-104
39. Zhang, R., H. Alamdari, and S. Kaliaguine, Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72, 331-341
40. de Lima, R.K.C., et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90, 441-450
41. Huang, T.-J., C.-Y. Wu, and C.-C. Wu, Electrochemistry Communications, 2011, 13, 755-758
42. Shen Meiqing, Zhao Zhen, Chen Jiahao, Su Yugeng, Wang Jun, Wang Xinquan, «Effects of calcium substitute in LaMnO<sub>3</sub> perovskites for NO catalytic oxidation», Journal of Rare Earths, Vol. 31, No. 2, Feb. 2013, 119
43. Runduo Zhang, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine, « Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO+ CO reaction», Journal of Catalysis,2006, 242, 241–253
44. Md. Hasan Zahir, Toshio Suzuki, Yoshinobu Fujishiro, Masanobu Awano, «Perovskites with cotton-like morphology consisting of nanoparticles and nanorods: Their synthesis by the combustion method and their NO<sub>x</sub> adsorption behavior», Applied Catalysis A: General, 2009, 361, 86–92
45. A.V. Pashchenko et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014 ,369, 122-126
46. Gao, P., et al., Materials Letters, 2013. 111, 89-92